目　录

1　周期点阵和准晶中的对称元素

Walter Steurer

Institut für Kristallographie und Mineralogie,

Universität München,München,Federal Republic of Germany

（王蓉译　朱逢吾校）

目录

符号与缩语表

a,b,c	Wyckoff 位置
a,b,c,n,d	平移分量分别为 $a/2,b/2,c/2,(a+b)/2\cdots,(a+b+c)/2\cdots$ 的滑移面
a,m,o,t,h,c	晶系(族)的符号
$\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c}$,或 $\mathbf{a}_i$	正点阵基矢,$i=1,2,3$
a,b,c 或 a_i	正点阵基矢的长度,单胞参数,$i=1,2,3$
a_n	Fibonacci 数
$\mathbf{D}$	对角矩阵
d_{hkl}	晶面间距
e	群的单位元素
$\mathbf{G}$	度规张量
G	一般群符号
g_E,g_I	六维空间群元素
g_k,h_k	群元素
$g_{i,k}$	G 的元素
$\mathbf{H}$	倒易点阵矢量
(hkl)	晶面的米勒指数或倒易点阵矢量 $\mathbf{H}$ 的分量
$\{hkl\}$	晶形指数
$(hkil)$	六角点阵晶面的 Bravais-Miller 指数
$\{hkil\}$	六角点阵晶形的 Bravais-Miller 指数
k	群的阶
K	阶为 k 的点群
L,S	长间隔,短间隔
m	反映(镜)面
$\mathbf{M}$	基矢为 $\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c}$ 的矢量点阵
m_{xy}	垂直于 x,y 的反映面
(mno)	晶面的 Weiss 指数

$\boldsymbol{P}$	转换矩阵
P, A, B, C, I, F, R	单胞有心类型的符号(Bravais 点阵类型)
$\boldsymbol{r}, r$	位置矢量和它的长度
$\boldsymbol{R}$	旋转矩阵
R_E, R_I	旋转矩阵的外禀和内禀空间分量
$\boldsymbol{t}$	平移矢量
T	无限阶的平移群
u, v, w	点阵矢量的整数坐标
$[uvw]$	方向(带轴)指数
V	单胞体积
V_E, V_I	n 维空间的外禀和内禀分量
x, y, z 或 x_i	点的坐标,$i=1,2,3$
$[xyz]$	正空间的矢量分量
$\boldsymbol{z}$	带轴矢量
α, β, γ 或 α_i	轴间角,单胞参数,$i=1,2,3$
$\Gamma(g_k)$	群元素 g_k 的矩阵表示
δ_{ij}	Kronecker 符号
$\rho(r)$	电子密度分布
τ	黄金分割值
$\varphi_{x,y,z}$	表征单位面(111)的角度
$\varphi(N)$	欧拉数
χ	特征符
$\psi_{x,y,z}$	面(mno)的法线与晶体坐标轴间夹角
$1, 2, 3, \cdots, N$	N 次旋转轴
$2_1, \cdots, N_m$	N 次螺旋轴
$\bar{1}$	对称中心,反演中心
$\bar{3}, \bar{4}, \cdots\cdots, \bar{N}$	旋转反演轴
*	表示倒易点阵的符号,例如用 * 标在基矢上
GDM	推广的双栅法
HRTEM	高分辨透射电子显微术
k	同晶类(klassengleich)(空间群子群的表征)
MI	形态学重要性
PBC	周期键合链
SHG	二次谐波发生
t	同平移(translationengleich)(空间群子群的表征)

1.1 引　言

规则的晶体多面体一直都以其美丽、晶莹和完美的表面形状(图 1-1)令观察者着迷。它们的完美程度超过了一个熟练工匠的工作。巴比仑人和埃及人对于矿物和宝石的魔力和治疗作用的信仰一直延续到其它的文明时代,如文艺复兴时代。事实上,著名的学者、主教、"博学家"Albertus Magnus(1193－1280)在其 1276 年出版的著作"De Mineralibus et Rebus Metallicis Libri V"中已经提到了晶体的医疗特性。古代人们对于矿物的形成和组成的认识也日趋理性化。这反映在单词 χρύσταλλος 的使用上,它的意思类似于"凝固"。这个词最早仅用于冰,直到柏拉图(Platon,公元前 428－348)时代才用于岩石晶体(石英)。

Georgius Agricola(1494－1555)是继古代观念之后克服中世纪时代神秘设想的学者之一。他的著作不仅仅收集了当时有关矿物的开采经验,还提出了许多晶体生长和特性的假说。再后来,晶体的外部形状和它们的形态越来越引起了人们的兴趣。因而,Niels Stensen(1636－1686)通过对结晶的研究发现晶体的生长与其形状之间存在某种关系,即晶体形态并非偶然。1669 年 Stensen 注意到像石英和赤铁矿这类晶体等价晶面之间存在晶面角守恒定律。然而,直到 1783 年该定律才由 Jean-Baptiste Rome'de l'Isle(1736－1790)给出明确的、普遍适用的公式表达。他使用一种接触式测角仪(图 1-2)测量角度验证了该假说。这种测角仪是由他的助手 Maurice Carangeot 于 1780 年制成的,并由此开拓了定量晶体形态学方法。1820 年 William Hyde



图 1-1　岩石晶体(石英,SiO_2),单晶显示了晶面和三次对称(Hochleitner,1981)

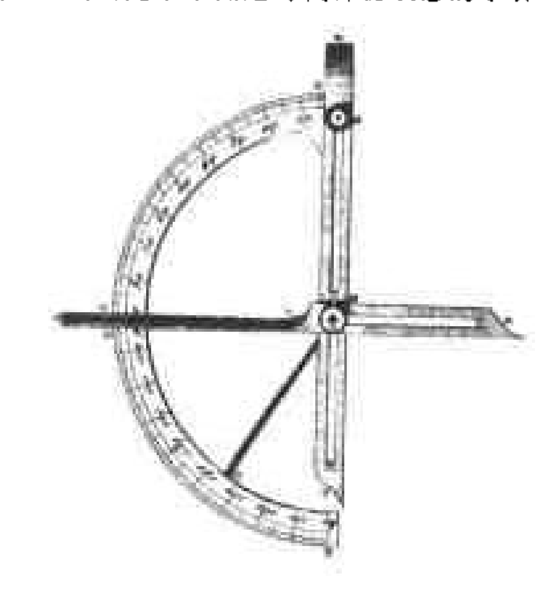


图 1-2　测量晶体面间角的古老的接触测角仪(Haüy,1801)

---

1) 为原著页码,仅供参考,下同。　　译者注

Wollaston(1766－1829)使用光学测角仪大大提高了测量可能的精确度(从 1°到 1′)。

• p. 6 •

Abbe′Rene′Just Haüy(1743－1822)的工作翻开了晶体学的新篇章，即他将晶体的内

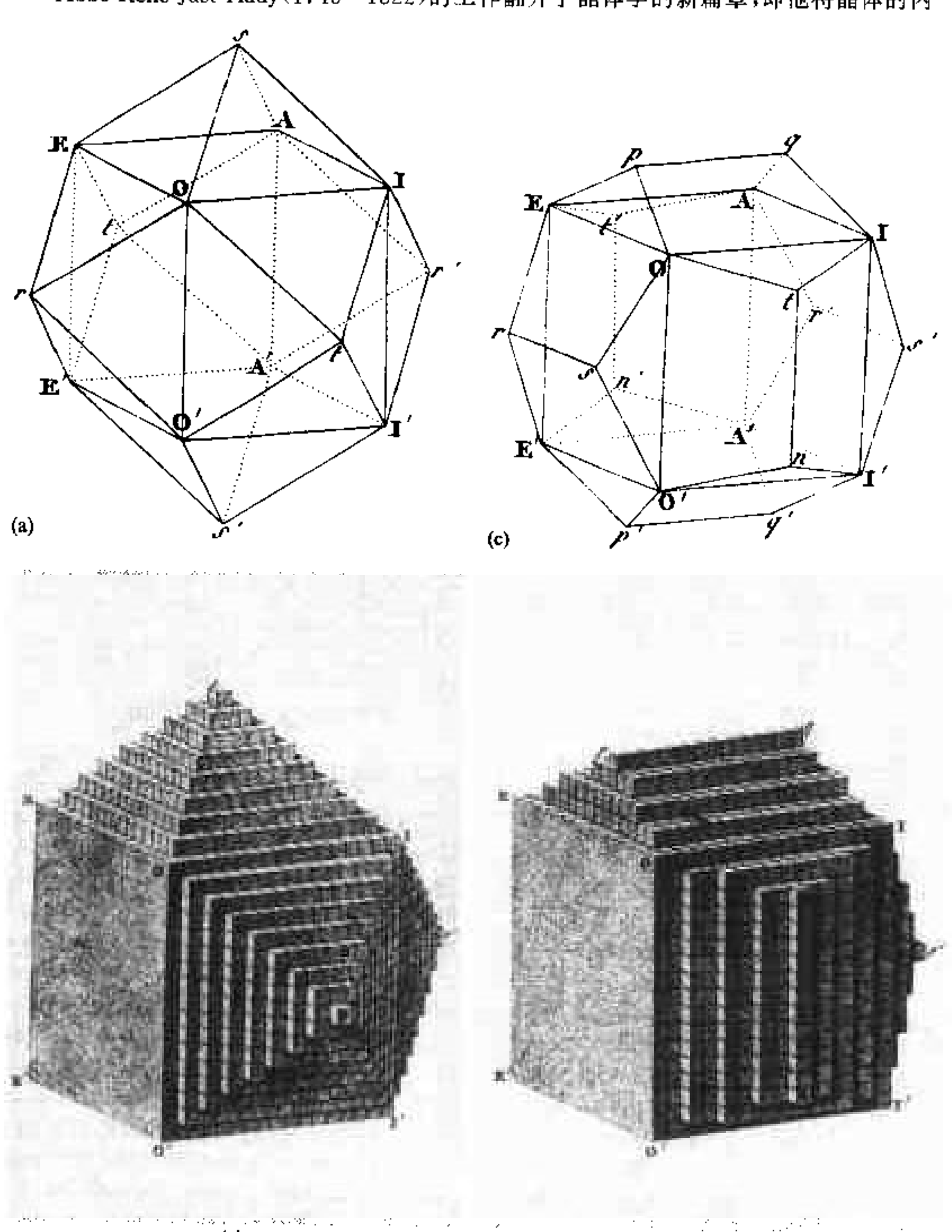


图 1-3　晶体生长的 Haüy 缩变理论：由相同的基本平行六面体(分子构造块)来构造的相同化学成分不同惯态面的晶体。晶体形状和用立方基本单元构造晶体的示意图：有内接立方体的(a)和(b)菱面十二面体；(c)和(d)五边形十二面体(Haüy，1801)

部结构与其外部形状联系了起来，从而推出了一个崭新的结构的思路。通过观察及反复解理得到的保存着初始晶体形状的碎片，Haüy 推导出了所有晶体的基本结构单元的初基形式(分子构造块)，他的缩变理论描述了如何从基本平行六面体构成各种晶体形状(图 1-3)，Haüy 所著的《矿物学论》(Traitede Mineralogie)(1801)一书很快就成为 19 世纪有关结晶矿物学的权威著作。Christian Samuel Weiss(1780—1856)进一步促进了形态学派，他在《矿物学论》的德文译著的附录中反驳了 Hauy 的原子论基础说，Weiss 着眼于物质的动力学特性和晶体外形的决定性影响，揭示了一些物理性质的向量特征，从晶面集合的对称分布，导出了 2,3,4 和 6 次带轴的存在。继而，他用晶面与组成三维坐标系的坐标轴的整数截距来描述晶面，结果 Weiss 将 Hauy 在 1784 年已发现但未明确指出的有理指数定律公式化。今天更方便的用来做指数标定的方法是 William Hallowes Miller(1801—1880)引进的基于截距倒数值的方法。Franz Ernst Neumann(1798—1895)发现了晶体的形态和物理性质的各向异性之间的关系，他在晶体物理方面的工作由他早先的学生 Woldemar Voigt(1850—1919)继续进行了下去。

• p. 7 •

对晶体对称性的兴趣始于晶面的对称分布，Johann Friedrich Christian Hessel(1796—1876)在 1830 年分析了晶体的形态，根据它们的对称性整理为 32 种可能的晶类。应用数学点阵的概念，Auguste Bravais(1811—1863)在 1848 年把 14 种可能的三维空间点阵归纳为 7 个群，相当于 Weiss 察觉的 7 个晶系，在许多情况下这些点阵的对称性(全对称)太高，以至于不能解释实验确定的相对应的弹性张量的对称性质。用点集合占据点阵结点来降低对称性可以克服这个矛盾。1879 年在 Leonhard Sohncke(1842—1897)初步探索找到了 65 种空间群(仅含有第一类对称操作的

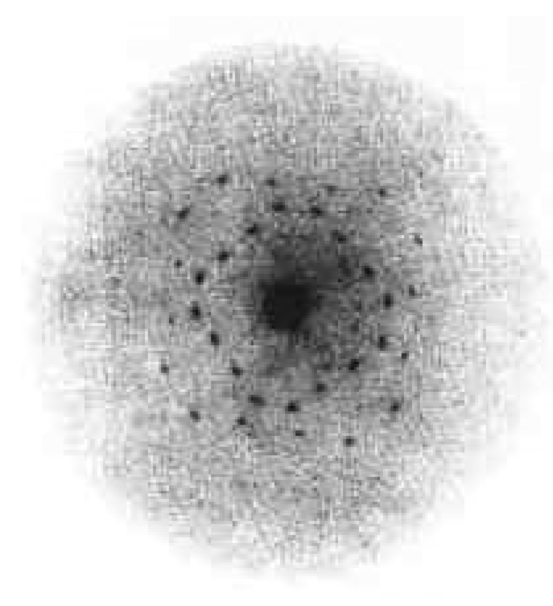


图 1-4　由 Laue 和 Friedrich 和 Knipping (1912)得到的最早的一张 X 射线照片，闪锌矿(Zns)的衍射花样反映了沿这个立方晶体的一个主轴的四次旋转对称(Laue,1961)

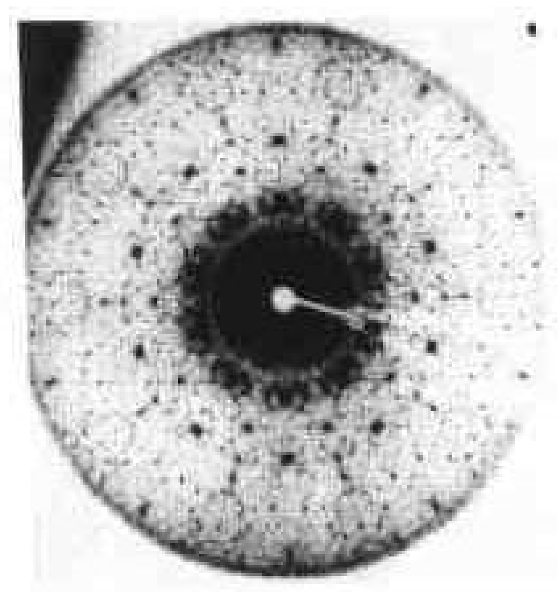


图 1-5　清晰地显示非晶体学十次旋转对称的 $Al_{70}Co_{15}$,Ni_{15} 十次准晶的单色零层 X 射线旋进照相

子群)后,应用群论工具,在1891年由 Evgraf Stepanovic Fedorov(1853—1919)和 Arthur Schonflies(1853—1929)各自独立地导出了所有的230种可能的空间群,基于空间点阵概念的原子结构理论已由 Max von Laue(1879—1960)在1912年提出的首次X射线衍射实验所验证。

· p. 8 ·

直到1984年由 Shechtmen, Blech, Gratias 和 Cahn 轰动一时地发现了准晶以前,晶体对称理论,即在周期晶体点阵的约束下的三维空间中的对称变换理论曾是晶体学相当严谨的一部分。理解具有非晶体学对称(二十面体,十次对称,),即与三维周期平移点阵不相容的对称性,但又可以产生衍射花样的高度有序的晶体对晶体学是个新的挑战。

1.2 晶体的对称性

1.2.1 形态

· p. 9 ·

Victor Mordechai Goldschmidt(1852—1933)在1913—1923年编辑了非常详尽丰富的晶体图集,将已发表的有关天然晶体形状的资料系统地整理为九卷。图1-6列出了图集的第八卷中一页上各种天然银晶体的形状,图中示出单晶体总是具有凸多面体形状,其中凹的部分是由于两个单晶体共同生长所形成的。如果这两个单晶可借助于某种对称操作互相变换,那么我们称这种晶体为孪生;两部分晶体有一个共生面,譬如可以是反映面,我们说晶体关于这个特殊面孪生。图1-6中的一些图描述了孪晶,譬如第一行的最后一张图、第三行的第二和第三图。所有这些表征在平衡条件下生长的晶体的形状的多面体势必会显示某种特有的对称性,即围绕着中心在晶体中的某个对称元素做特定运动后,多面体是不变的。这些运动可以是晶体围绕一个轴的旋转,也可以是关于一个镜面或一点(对称中心)晶体的反映或反演,将对称物变换为它自身,变换后的物与变换前的物无法区分,它们在空间中的位置及形状完全重合。

· p. 10 ·

表象上规定晶体为化学均匀,有各向异性物理性质的材料,各向异性最显明的体现是形成反映晶体固有对称性的晶体平表面,由这些平表面的相对尺寸限定的晶体形状在同一材料,不同生长条件下可以大范围地变化,导致晶体外形奇异多变,然而,晶面角始终保持不变(晶面角守恒定律)。图1-6中第二行第二、三图表示了有同一立方八面体晶形但不同形状的例子,一个多面体显示大的六边形面 h 和小的八边形面 o,而另一个晶体面尺寸比则相反,然而两个晶体所对应的晶面角和晶面法线方向都相同。晶面角可以用接触测角仪,或更准确地用双圈测角仪来测量,后者是由 Fedorov 和 Goldschmidt 在1892年发展起来的。晶体被安装在测角仪头上,从而测角仪旋转轴平行于被测量的两个面的交线。准直的光束照射到晶体上,当晶面旋转到反射位置,用望远镜可以看到信号。光束、反射面的法线以及望远镜必须在垂直于测角仪旋转轴的同一个面上,因此每一套晶体旋转可以测量一个带轴的若干个晶面角,面法线间夹角等 π 减去面间角。

可以用晶面角的完整集合确立晶体的本征对称性,这个本征对称性相当于使晶体自重合的点对称操作群。甚至可以由它导出一种形态学单胞类型,对于给定化学成分的材

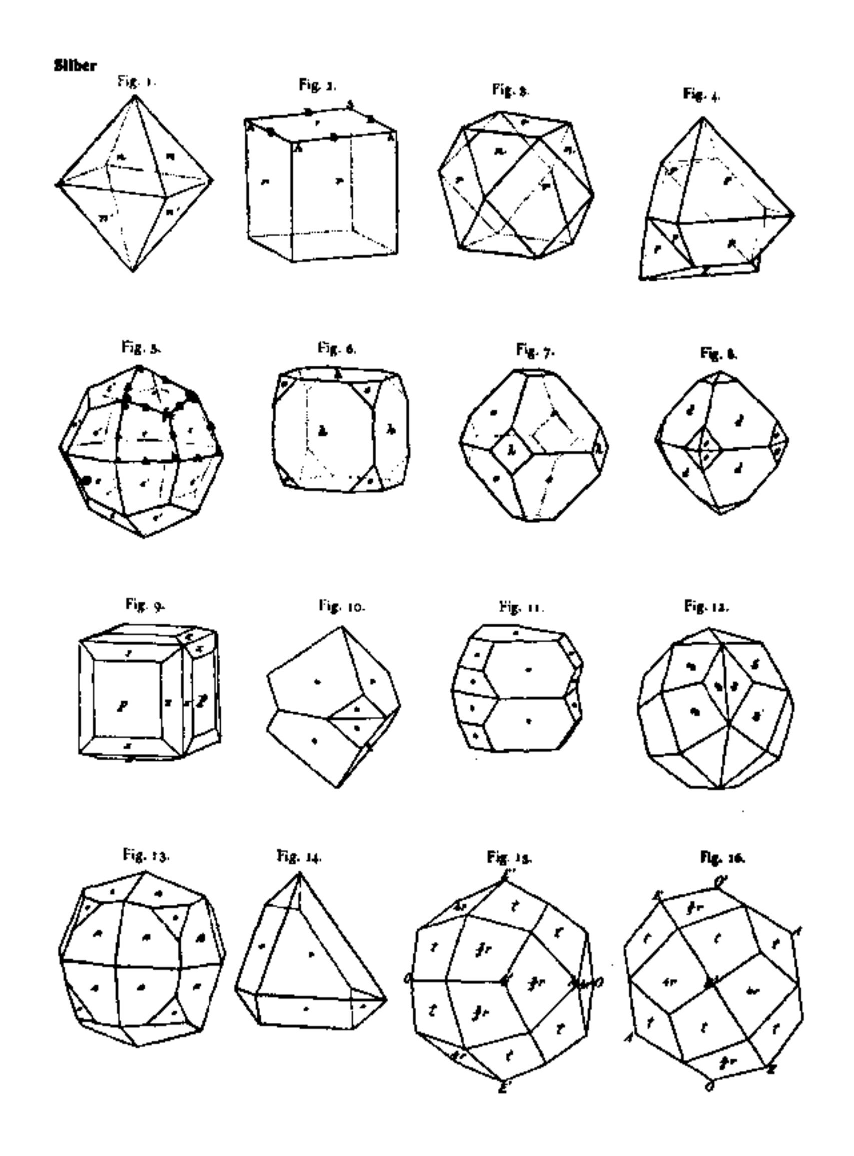


图 1-6　由 Goldschmidt 在 1913－1923 年期间编辑的著名的晶体形状大全(Atlas derKrystallformen)九卷中的一页,图形描绘了在不同生长条件下的有着不同惯态面的银晶体(Goldschmidt,1913－1923)

料,这个单胞类型是特有的,用边长 a',b',c'(相对单位)、角度 α,β,γ 的平行六面体来表示它,通常,比率 $a':b':c'$ 以 $b'=1$ 给出。用法线矢量来表示这些小晶面可以去伪存真、排除紊乱的单个晶体形状的影响来找出规律。表示晶体形状的常用作图方法是晶体极图的极射赤平投影。图 1-7(a)表示如何由晶面法线与同晶体有共同中心的参考球交截形成面的极点,继而,将北半球上的极点与南极相连,南半球上的极点与北极相连[图 1-7(b)],沿连线将极点投影到赤道面上,得到极点的极射赤平投影[图 1-7(c)]。极点的极射赤平投影与晶面相对尺度的变化无关,它客观地描述了晶体形状的固有对称性。为了实际应用极射赤平投影,在 Wulff 网上构造投影图是很有帮助的,Wulff 网即是参考球的经线和纬线(2°间隔)的极射赤平投影(图 1-8)。了解到这样的事实:晶体的晶面角在投影图上作为真实角出现;而参考球上的大圆在投影图上作为大圆出现,很容易解释极射赤平投影和估价其实用性。

• p. 11 •

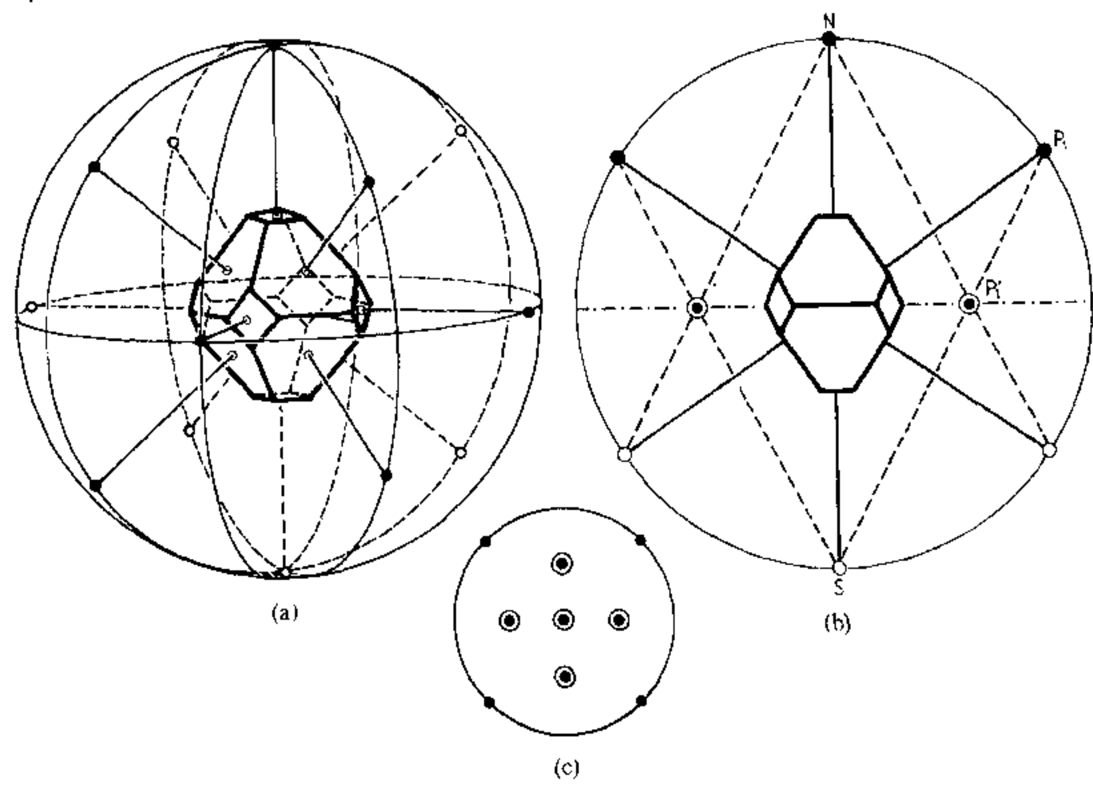


图 1-7 (a)用球面投影表示晶形，在所谓面极点处晶面法线交截参考球(如果点在画面上方用实心点表示；反之则用小圈表示)，极点在同一经线上的所有面属于一个带。(b)极射赤平投影的原则是：在每个半球上的面极点(例如 P_1)都与赤道投影面(点划线)另一侧的球极(例如 S)作连线，面极点沿着这些线投影到赤道面上得到的投影点(例如 P'_1)被称为极射赤平投影(c)

1.2.2 晶体轴向

在平衡条件下生长的晶体表面的对称分布给 Weiss 一个启示，即用由三个非共面的对称轴组成的三维坐标系来表示所有的晶面，通常用基矢 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$(长度为 a、b、c；坐标为 x、y、z；轴间角为 α、β、γ)来表示，另一个常用的表示是，基矢为 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$，其长度为 a_1，a_2、a_3；轴间角分别为 α_1、α_2、α_3。可以用度量张量 G 来描述晶体的度量性质，一个(3×3)的方矩阵，矩阵元素 $g_{ik}=(\boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{a}_k)$，$i,k=1,2,3$，即是所有基矢对的标量积

$$G=\begin{Bmatrix} \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c} \\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c} \\ \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c} \end{Bmatrix} \quad (1\text{-}1)$$

• p. 12 •

对于正交基矢，度量张量矩阵仅对角元素不

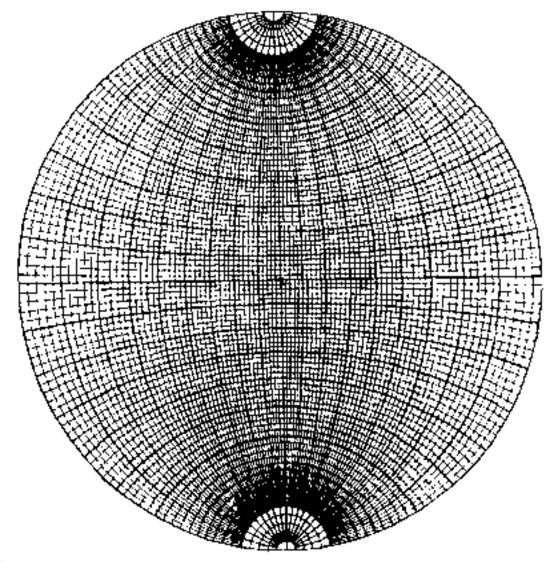


图 1-8 Wulff 网：经线和纬线的极射赤平投影

等于零。表 1-1 列出了七种晶体学坐标系，它们的度量张量矩阵以及单个对称元素的特指取向。在单旋转轴 N 的情况下，一般选择旋转轴平行于 $\boldsymbol{c}$ 轴，对于单斜晶体常选择二次轴平行于 $\boldsymbol{b}$ 轴，菱面体坐标选用三次旋转轴平行于 $(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})$，而六角坐标系常选用三次旋转轴平行于 $\boldsymbol{c}$ 轴。立方晶系的三次轴总是平行于立方体的体对角线 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})$。

表 1-1　七个晶体学坐标系：名称、点阵参数间的度量关系、基矢关于给定单一对称元素的取向

晶　系	点阵参数	取　向	
三斜	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$	
单斜	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=90°\neq\gamma$	$\boldsymbol{c}\parallel 2$，第一种取向
单斜	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90°\neq\beta$	$\boldsymbol{b}\parallel 2$，第二种取向
正交	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$	$\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}\parallel 2$'s
四方	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$	$\boldsymbol{c}\parallel 4$
菱面体	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$	$(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})\parallel 3$
六角	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90°,\gamma=120°$	$\boldsymbol{c}\parallel 6$
立方	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$	$(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})\parallel 3$

1.2.3　晶面　米勒指数

以七个晶体学坐标系为基础，所有晶面都可以藉助晶面与三个轴的截距给出（图 1-10）。这些截距总可以用各自轴上单位长度的整数倍 m，n，o 来表示，从而得到所谓 Weiss 指数 (mno)，面指数总是以圆括号给出，(mno) 面的方程可以写为

$$\frac{x}{m}+\frac{y}{n}+\frac{z}{o}=1 \qquad (1\text{-}2)$$

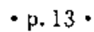
这里，x,y,z 以 a,b,c 为单位。找到 $1/m,1/n,1/o$ 的最大公约数

$$nox+moy+mnz=mno \qquad (1\text{-}3)$$

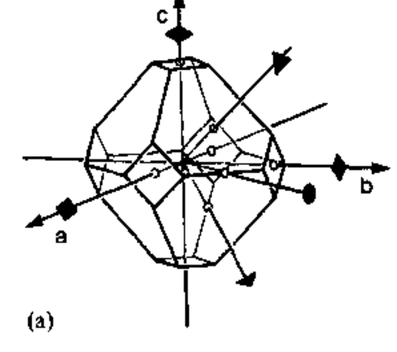
且取 $h=no,k=mo,l=mn$ 和 $mno=j$，结果得到

$$hx+ky+lz=j \qquad (1\text{-}4)$$

称 h,k,l 为米勒(Miller)指数。它规定了面符号 (hkl)，比 Weiss 指数更通用，j 可以是正，负整数。



用图 1-10 的例子来说明米勒指数的推导，图上平面截 $\boldsymbol{a}$ 轴于 $x=2$，截 $\boldsymbol{b}$ 轴于 $y=3$，截 $\boldsymbol{c}$ 轴于 $z=2$，从而 Weiss 指数为(232)。取截距 2，3，2 的倒数，给出 1/2，1/3，1/2，通分后得到 3/6，2/6，3/6，仅写分子得到米勒指数(323)。从另一方面来讲这个指数规定了该面的法线矢量 $\boldsymbol{H}$，而这个矢量是用倒易基矢来表示的（见 1.3.4 节）。另一个平行于该面，但距原点两倍距离的平面，Weiss 指数为(464)，而计算得到的米勒指数为 1/4，1/6，1/4→3/12，2/12，3/12→(323)。两个平行面有相同的米勒指数、一般来说，米勒指数规定无限多个平行面（点阵平面）（图 1-



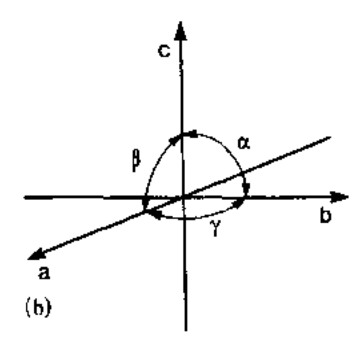


图 1-9　(a)立方晶形和它的一些对称元素：4，3 和 2 次旋转轴的图示，对于这个立方晶形，坐标系基矢平行于四次轴。
(b)由基矢 a,b,c 构成的一般（三斜）右手坐标系

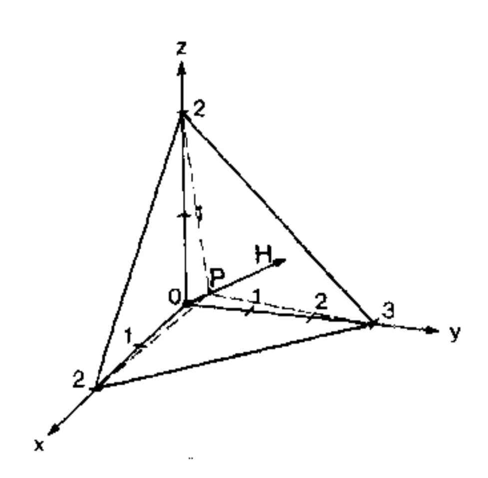


图 1-10 用在晶体学坐标系上的截距规定的面，截距在 $x=2,y=3,z=2$，从而得到 Weiss 指数为(232)，米勒指数为(323)，面法线矢量 $\boldsymbol{H}$ 标在图中

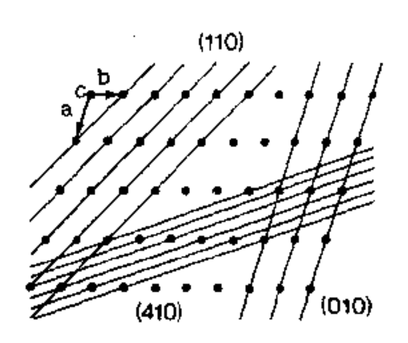


图 1-11 由基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$($\boldsymbol{c}$ 垂直于画面)构成的点阵，图上表示了平行于 $\boldsymbol{c}$ 轴的不同的点阵面(网面)族($hk0$)，在(410)面上的阵点密度比在(010)面上的小，它正比于相应面间距 d_{hk0}的倒数

11)。具有 Weiss 指数(mno)和($m'n'o'$)的任意两个晶面，由于 m,m',n,n',o,o'都是整数，在晶体坐标轴上的截距的连比 $m/m':n/n':o/o'$呈有理数连比(有理指数定律)。

在三角和六角晶系的情况，推荐使用 Bravais-米勒四轴指数($hkil$)，$h+k+i=0$，这个表示对于推导晶面指数的对称等价关系是很方便的。譬如，作用在六角坐标系上的三次旋转依次把轴 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$ 转变为 $\boldsymbol{a}_2$，$-(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2),\boldsymbol{a}_3$，再变为$-(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2),\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_3$，最后变回到 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$，因而，面指数($hkil$)相应变为($kihl$)，($ihkl$)和($hkil$)(图 1-12)。一般来说，Weiss 或米勒指数变换类似于轴变换。

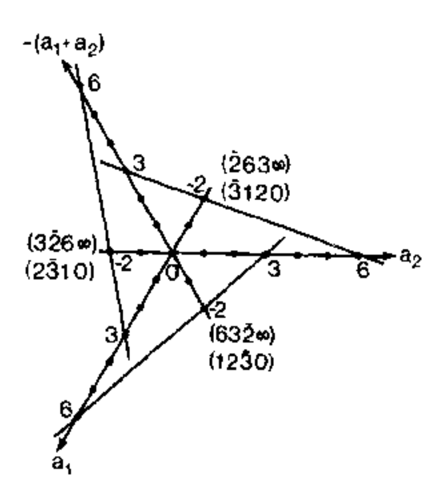


图 1-12 三次旋转作用下的六角晶体学坐标轴。三次旋转轴平行于 $\boldsymbol{a}_3$，即垂直于图面。网面($hk0$)平行于 $\boldsymbol{a}_3$ 的移动导致 Weiss 指数(每对指数的上面一个)和米勒指数(下面一个)的变化

面(mno)的法线与晶体学坐标轴间夹角 ψ_x,ψ_y,ψ_z 服从下列关系(图 1-10)：

· p. 14 ·

$$
\cos\Psi_x=\frac{\mathrm{OP}}{ma}
$$
$$
\cos\Psi_y=\frac{\mathrm{OP}}{nb} \qquad (1\text{-}5)
$$
$$
\cos\Psi_z=\frac{\mathrm{OP}}{oc}
$$

OP 是从坐标系原点 O 到面法线与面交截点 P 的长度，对于这个比值我们得到

$$
\cos\psi_x:\cos\psi_y:\cos\psi_z=\frac{1}{ma}:\frac{1}{nb}:\frac{1}{oc} \qquad (1\text{-}6)
$$

即方向余弦的比值正比于截距倒数的比值。用单位面(111)的方向余弦来表示任一平面

(hkl)，得到

$$\frac{\cos\psi_x}{\cos\Phi_x}:\frac{\cos\psi_y}{\cos\Phi_y}:\frac{\cos\psi_z}{\cos\Phi_z}=\frac{1a}{ma}:\frac{1b}{nb}:\frac{1c}{oc}=\frac{1}{m}:\frac{1}{n}:\frac{1}{o}=h:k:l \tag{1-7}$$

Φ_x,Φ_y,Φ_z 是表征单位面(111)的角度，单胞参数满足方程

$$a:b:c=\frac{1}{\cos\Phi_x}:\frac{1}{\cos\Phi_y}:\frac{1}{\cos\Phi_z} \tag{1-8}$$

形态学单胞参数不能以绝对单位导出，一般，它们被折合为 $b=1$ 单位，结果得到

$$a=\frac{\cos\Phi_y}{\cos\Phi_x} \quad 和 \quad c=\frac{\cos\Phi_y}{\cos\Phi_z} \tag{1-9}$$

因而，确定单胞参数归结为确定方向余弦。实验上，面向角可以用双圈反射测角仪高准确度地测量。

1.2.4 晶带与晶形

平行于交截线[即共有方向(带轴)]的一组晶面组成一个晶带，这些面的法线在同一面上，且垂直于带轴(图 1-13)。因而，如果一个面的法线矢量与带轴矢量的标量积为零，则这个面属于这个带轴。带轴 $[uvw]$ 相应于矢量 $\boldsymbol{z}=u\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{c}$，$u,v,w$ 为整数，而面 (hkl) 有着法线矢量 $\boldsymbol{H}=h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*$［见 1.3.4 节和方程(1.36)］则有

$$\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{z}=(hkl)\cdot[uvw]=hu+kv+lw=0 \tag{1-10}$$

• p.15 •

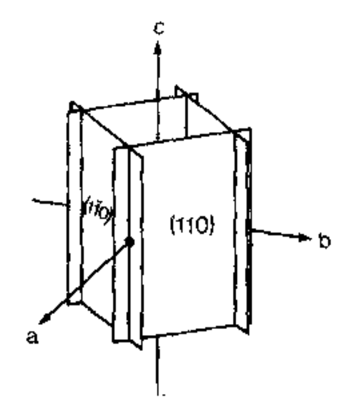


图 1-13 米勒指数(110)的面在围绕轴 c 的四次旋转的作用下产生四个面，称这个晶面组为平行于 c 的晶形{110}。四个面组成一个晶带，带轴方向[001]平行于 c 轴

由于带轴总是垂直于晶带面的法向，由 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 两个面交截得到的带轴的指数，很容易由它们的法线矢量叉乘计算得到

$$\boldsymbol{z}\sim\boldsymbol{H}_1\times\boldsymbol{H}_2\sim[k_1l_2-k_2l_1,l_1h_2-l_2h_1,h_1k_2-h_2k_1] \tag{1-11}$$

这里，括号内的指数依据正空间点阵矢量 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$ 给出。

对于图 1-13 说明的例子我们可以用方程(1-11)来推导属于面(110)和$(1\bar{1}0)$的带轴的指数

$$z=[1.0-\bar{1}.0,0.1-0.1,1.\bar{1}-1.1]=[00\bar{2}] \tag{1-12}$$

方程(1-12)规定了一个方向，因而可以简化为 $z=[001]$，即两个面的带轴与 $\boldsymbol{c}$ 轴相重合，属于该带轴的任何面的指数都可以应用方程(1-10)来推导

$$h\cdot0+k\cdot0+l\cdot1=0 \tag{1-13}$$

当 $l=0$ 时，方程(1-13)对任何 h,k 取值都满足，从而，属于带轴[001]的所有面的指数一般形式是$(hk0)$。

Goldschmidt(1897)提出了并合定律：如果两个面 $(h_1k_1l_1)$，$(h_2k_2l_2)$ 规定了一个带轴 $[uvw]$，属于同一带轴的其它所有面可以由指数相加得出

$$(h_3k_3l_3)=(\lambda_1h_1+\lambda_2h_2,\lambda_1k_1+\lambda_2k_2,\lambda_1l_1+\lambda_2l_2) \tag{1-14}$$

式中，λ 为任意整数。

对于由 $z_1=[u_1v_1w_1]$，$z_2=[u_2v_2w_2]$两个带轴规定的面的指数(hkl)，下列两个方程也必须同时满足

$$hu_1 + kv_1 + lw_1 = 0,\quad hu_2 + kv_2 + lw_2 = 0 \tag{1-15}$$

这是因为(hkl)面的法线方向必须垂直于两个带轴，由两个带轴矢量叉乘得到

$$(hkl) = z_1 \times z_2 = [v_1w_2 - v_2w_1, w_1u_2 - w_2, u_1, u_1v_2 - u_2v_1] \tag{1-16}$$

例如，对于 $z_1=[100]$和 $z_2=[010]$两个带轴，我们得到

$$(hkl) = (0.0 - 1.0, 0.0 - 0.1, 1.1 - 0.0) = (001) \tag{1-17}$$

三个面属于同一晶带的一般条件是面指数构成的行列式等于零

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0 \tag{1-18}$$

三个晶带轴共面，即带轴有一个公共晶面的条件可以写为

$$\begin{vmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{vmatrix} = 0 \tag{1-19}$$

一组对称等价晶面构成了一个晶形$\{hkl\}$（指数用大括号括起来）。只有在晶面显示本征对称性（固有对称性）1 时，才产生一般晶形（全晶形：晶面完整组合），在较高对称性的情况下，会构成特形（半晶形：全组合的一半和四分晶形：全组合的四分之一等等）。因而，取决于晶面关于对称元素的取向，对于每个晶体学点群可以存在几种晶形，从而导致 47 种不同的单形，其中，30 种为闭形，17 种为开形。闭形为等面多面体，相应的内接圆接触所有的面，图 1-14 给出了普、特、开、闭、单和复合晶形的例子。

• p. 16 •

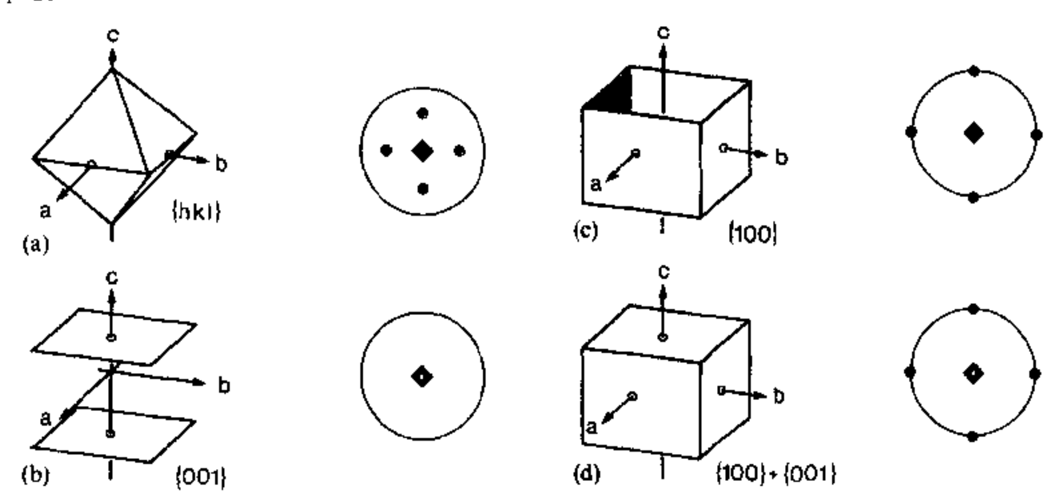


图 1-14　用透视图和极射赤平投影图表示的属于点对称群 $4/m$（四方系）的几个特殊晶形的例子：(a)一般闭单形$\{hkl\}$（正方三棱锥）、(b)特殊开单形$\{001\}$（轴面式、平行双面体）、(c)有限开单形$\{100\}$（四方棱柱）和(d)组合闭形$\{100\}+\{001\}$（四方棱柱）

Weiss 在 1819 年发现了一种计算方法，导出了在一个特定晶形中所有可能的晶面。至少从四个晶面着手计算，其中每一对面必须属于不同的晶带，由每一对带轴又规定了新的面，适当地组合这些新的面，又可以导出新的带轴，如此往复下去。这样，可以得到所有可能的面指数为有理数的晶面。

1.2.5 对称元素

使得所有天然平衡晶体形状（晶形）保持不变的对称操作，即将晶体转变为它自己的

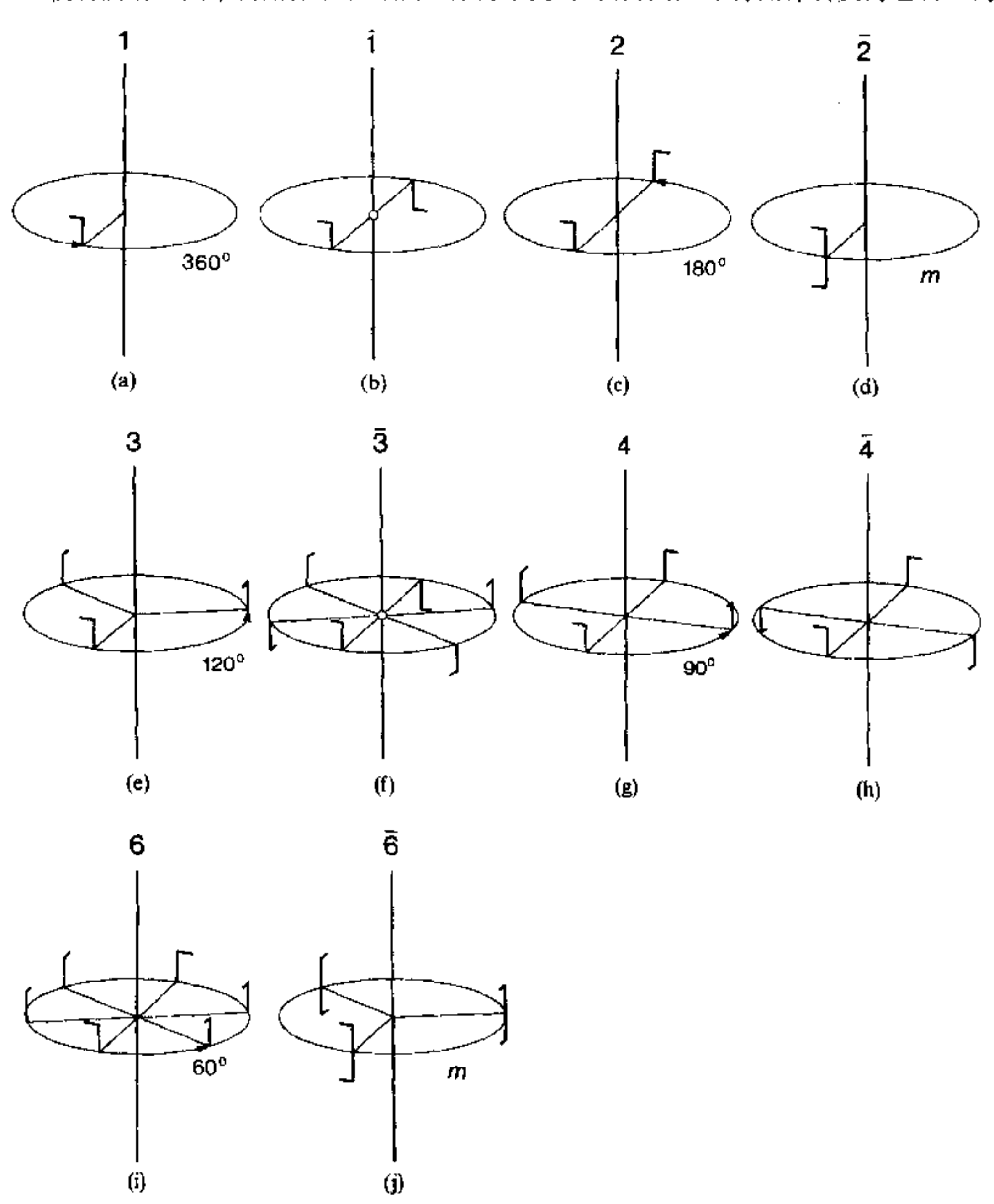


图 1-15 纯晶体学对称元素和属于它们的对称等价物集合：(a)全等操作 1，(c)二次旋转轴，(e)三次旋转轴，(g)四次旋转轴和(i)六次旋转轴。非纯晶体学对称元素：(b)对称中心（反演中心）$\bar{1}$，(d)反映（镜）面$\bar{2}=m$，(f)$\bar{3}$，(h)$\bar{4}$和(j)$\bar{6}=3/m$（反映面垂直于三次轴）旋转反演轴

所有的变换，是 32 种晶体学点群的元素。称它们为点对称操作是因为在反复实施它们后，空间中至少有一点不动。相应于特定对称操作的对称元素可以是对这个操作保持不变的点、直线或面。因而，纯(proper)旋转轴 N 和非纯(improper)旋转 $\overline{N}$(旋转反演)轴是晶体学对称元素。轴 N 包括所谓全同操作 1，即不施以任何操作的和对应旋转角分别为 $2\pi/N$ 的 2、3、4 和 6 次轴。旋转反演轴$\overline{N}$包括所谓对称中心(或反演中心)的$\overline{1}$、$\overline{2}=m$(可用等价的对称元素镜面或反映面 m 来代替$\overline{2}$)、$\overline{3}$、$\overline{4}$和$\overline{6}=3/m$(图 1-15)。纯旋转操作，或第一类操作，全等地变换一个物体，这意味着，如，经过对称操作后左手花样仍为左手花样；而非纯旋转操作，或第二类操作，变换一个物体为它的反映象，从而，左手花样变为右手花样。$\overline{N}$ 旋转反演轴由 N 次旋转轴与对轴上一点的反演复合而成。

• p. 17 •

用转换矩阵 $\boldsymbol{R}$(矩阵元素 r_{ij}，$i,j=1,2,3$)来表示对称操作是很有效的。一个端点坐标为 x,y,z 的位置矢量 $\boldsymbol{r}=x\boldsymbol{a}+y\boldsymbol{b}+z\boldsymbol{c}$($\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 为晶体学坐标基矢)，经过对称操作的作用，矢量坐标转变为 x',y',z'：

$$(x'y'z') = (xyz) \cdot \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{bmatrix} \tag{1-20}$$

• p. 18 •

在三维正交基、旋转轴平行于 c 轴的情况下，角度为 α 的一般旋转的矩阵表示是

$$\boldsymbol{R}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{1-21}$$

对于基矢变换，矩阵的行列式$|\boldsymbol{R}(\alpha)|=\cos^2\alpha+\sin^2\alpha=1$ 和迹(对角矩阵元素之和)$1+2\cos\alpha$ 是不变的。纯和非纯晶体学旋转轴的矩阵表示已在表 1-2 中给出。譬如说可以看到三次旋转矩阵的迹在六角和立方坐标系中是相同的。另一个特征是矩阵元素全都等于整数，这是由于在适当的对称坐标系上旋转操作导致基矢的循环置换，即，每个基矢转变为其它基矢的线性组合，从而，所有使得晶体学基矢不变的旋转在这个基矢规定下仅有整数矩阵元素。矩阵的迹也是整数。因为矩阵的迹与基矢无关，我们可以设矩阵方程(1-21)的迹等于整数

$$1 + 2\cos\alpha = n \qquad n = 0、\pm 1 \pm 2,\cdots \tag{1-22}$$

得到

$$\cos\alpha = 0, \pm 1/2, \pm 1 \tag{1-23}$$

因而，与晶体学基矢不变相容的旋转只有以下角度的旋转：

$$\alpha = 0,\pi/3,\pi/2,2\pi/3,\pi,4\pi/3,3\pi/2,5\pi/3,2\pi \tag{1-24}$$

旋转反演轴$\overline{N}$的矩阵(比较表 1-2)是由等角旋转矩阵 $\boldsymbol{R}(N)$与改变所有符号的对角矩阵 $\boldsymbol{D}(\overline{1})$的乘积得到

$$\boldsymbol{R}(\overline{N}) = \boldsymbol{R}(N) \cdot \boldsymbol{D}(\overline{1}) \tag{1-25}$$

当 $j=k$ 时 $d_{ij}=-1$；$j\neq k$ 时 $d_{ij}=0$，因而矩阵元素 $r'_{ik}=\sum_j r_{ij}d_{jk}=-r_{ik}$。

第一类操作(纯旋转操作)的对称矩阵 $\boldsymbol{R}'$ 的行列式等于$+1$，而第二类操作(非纯旋转操作)的则为-1，在所有情况下，有

表 1-2 纯和非纯晶体学旋转轴的矩阵表示*

N	矩阵	多重性	迹	$\bar{N}$	矩阵	多重性	迹
1	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	1	3	$\bar{1}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	2	-3
2	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	2	-1	$\bar{2}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	2	1
3	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\1&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	3	0	$\bar{3}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\\bar{1}&1&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	6	0
3	$\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	3	0	$\bar{3}$	$\begin{pmatrix}0&0&\bar{1}\\\bar{1}&0&0\\0&\bar{1}&0\end{pmatrix}$	6	0
4	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	4	1	$\bar{4}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\\bar{1}&0&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	4	-1
6	$\begin{pmatrix}1&\bar{1}&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	6	2	$\bar{6}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&1&0\\\bar{1}&0&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	6	-2

*旋转轴平行于 $\boldsymbol{c}$，在菱面体和立方系中平行于体对角线[111]。第三行 3 和 $\bar{3}$ 的矩阵是关于六方基的；第四行则分别是关于立方基和菱面体基。重复数，即重复进行一个对称操作由一个点产生的对称等价点的数目，以及每个矩阵的迹在表中都已给出。

· p. 19 ·

$$\det(\boldsymbol{R}^{I}) = +1, \qquad \det(\boldsymbol{R}^{\mathrm{I}}) = -1 \tag{1-26}$$

两个或多于两个纯旋转操作复合作用仍导致纯旋转操作，这是因为两个对称矩阵相乘 $\boldsymbol{R}_3 = \boldsymbol{R}_1 \cdot \boldsymbol{R}_2$，行列式等于

$$\det(\boldsymbol{R}_3) = \det(\boldsymbol{R}_1) \cdot \det(\boldsymbol{R}_2) \tag{1-27}$$

n 个非纯旋转操作，当 n 为偶数时，给出纯旋转操作；当 n 为奇数时，给出非纯旋转操作，

$$\begin{aligned}&(+1)^n = +1,\ (-1)^n = +1 \quad &\text{当 } n \text{ 为偶数时}\\ &(-1)^n = -1 \quad &\text{当 } n \text{ 为奇数时}\end{aligned} \tag{1-28}$$

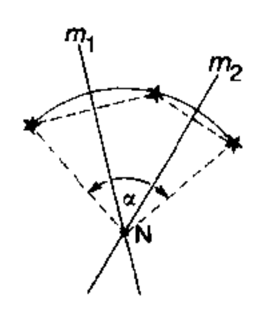


图 1-16 一个物体（星型）在相互间夹角为 $\alpha/2=\pi/N$ 的两个镜面上的反映等价于围绕沿着镜面交线形成的旋转轴 N 旋转 $\alpha=2\pi/N$ 角

纯旋转操作因此可以由两个非纯旋转操作而得到，反之则不成立。例如，关于镜面的反映是一个非纯旋转操作，如果我们有相互间夹角为 $\alpha/2=\pi/N$ 的两个镜面，则一个点关于这两个镜面的反映相当于 $\alpha=2\pi/N$ 角度的旋转（图 1-16），旋转轴 N 相应于两个镜面的交线。譬如说在基矢为 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 的正交坐标系中，有一个镜面垂直于 $\boldsymbol{a}$，一个镜面垂直于 $\boldsymbol{b}$，两个镜面相互间夹角 $\alpha/2=\pi/2$，两个反映面的作用可以用它们的对称矩阵的乘积来表示

$$m_x \cdot m_y = \begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix}1&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix} = 2_z \tag{1-29}$$

得到平行于轴 $\boldsymbol{c}$，即镜面交线的二次轴的矩阵。

现在给出另一个例子，用两个纯旋转操作产生第三个对称元素，这就是在一点相交的两个旋转轴，围绕这两个轴的复合旋转等价于围绕由这两个轴产生的另外一个轴的旋转，因而，如果我们，譬如，有两个分别平行于正交坐标系的 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 的二次轴 2_x 和 2_y，我们则得到垂直于这两个轴的第三个二次轴

$$2_x \cdot 2_y = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = 2_z \tag{1-30}$$

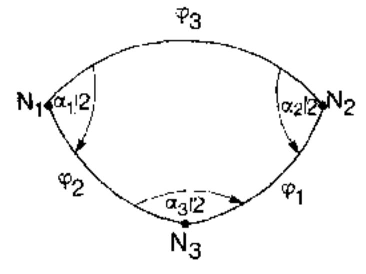


图 1-17　围绕轴 N_1 和 N_2 分别旋转 α_1 和 α_2 的复合旋转等价于围绕轴 N_3 旋转 α_3 角度，图示说明了由通过所有 N_i、N_j 轴对的平面与参考球的交线得到的球面三角的投影

两个相互间夹角为 φ_3 的旋转轴 N_1 和 N_2 的例子在图 1-17 中给出，围绕轴 N_1 和 N_2 角度分别为 α_1 和 α_2 的复合旋转可以用围绕轴 N_3 旋转 α_3 角度所代替，下面方程描述了这些角之间的关系：

$$\cos(\alpha_3/2) = \sin(\alpha_1/2) \cdot \sin(\alpha_2) \cdot \cos(\Phi_3) - \cos(\alpha_1/2) \cdot \cos(\alpha_2/2) \tag{1-31}$$

· p. 20 ·

循环置换方程(1-31)中的角，可以分别计算轴 N_2，N_3 和 N_1、N_3 的夹角 φ_1 和 φ_2。因为可能出现的角 α_i 是由方程(1-24)所限定的，旋转轴之间的夹角 φ 也是限定的，六个所得到的计算组合在表 1-3 中给出。

表 1-3　晶体学旋转轴的六种可能的组合

轴间夹角为 φ_3 的 N_1 和 N_2 产生旋转轴 N_3，它与 N_1 夹角为 φ_2；与 N_2 夹角为 φ_1。

N_1	N_2	N_3	φ_1	φ_2	φ_3
2	2	2	90°	90°	90°
3	2	2	60°	90°	90°
4	2	2	45°	90°	90°
6	2	2	30°	90°	90°
2	3	3	70.53°	54.73°	54.73°
2	3	4	54.73°	45°	35.27°

奇数的旋转反演轴$\bar{1}$和$\bar{3}$可分别用两个对称操作 1 和 3 加上反演中心所代替，因而，如果将操作$\bar{3}$作用在一个点上，三次旋转轴 3 会产生三个对称等价点，而反演中心$\bar{1}$又会产生另外三个对称等价点，由于这个操作产生了六个等价点，我们说$\bar{3}$有重复数 6。对于偶数的旋转反演轴不可能出现这种情况。

在旋转操作的情况下，保持不移动的点在一条直线(旋转轴)上，而对于旋转反演操作，只有旋转反演轴上的一个点，即反演中心位置，是不改变的。

1.2.6　外部形状与内部结构

晶体的形状、晶体大小以及外晶面的相对尺寸强烈地取决于晶体生长过程中的外部条件。然而，在适当的晶体坐标系下表示的晶面角和外晶面的取向对一定的材料是不变的，而且对于相同化学成分是相同的，用两个几何晶体学定律：晶面角守衡定律(相同化学

成分、不同生长过程得到的晶体相应的面间夹角是常数)和有理指数定律(给定物质晶形的所有的面都可以用一组有理整数表征)来表明这个规律,而晶体结构的点阵特征正是这些规律的来源。晶形{*hkl*}的相对形态学重要性(MI)取决于它的尺寸和作为解理面出现的频率,可以从由 Bravais(1850)、Friedel(1911)以及 Donnay 和 Harker(1937)公式化的定律来推导它,观察到的外晶面平行于有最高阵点密度的点阵平面,这个密度反比于点阵平面上单位网格的面积。由于规定空间点阵的单胞的体积 V 是由单位网格的面积乘一组面(*hkl*)的相邻面间距 d_{hkl},阵点的高密度直接相当于大的面间距,晶面(*hkl*)和晶形{*hkl*}的形态学重要性分别随着 d_{hkl} 的增加而增加。

· p. 21 ·

当存在特殊的中心平移-滑移面或螺旋轴时,产生的附加点阵面平分点阵面间距,从而降低了面的形态学重要性,举中心平移为$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})$的体心点阵的情况为例,除了截距为 $1\boldsymbol{a}$,$1\boldsymbol{b}$,$1\boldsymbol{c}$ 的(111)外还产生了截距为$\frac{1}{2}\boldsymbol{a}$,$\frac{1}{2}\boldsymbol{b}$,$\frac{1}{2}\boldsymbol{c}$ 的附加面,它的 Miller 指数是(222),面间距为 $d_{222}=d_{111}/2$,平行于(111)的点阵面。它的面间距现在比,譬如说,平行于(121)的面间距还小,因而它的 MI 被降低。在有附加点阵平面的情况,所谓多重性指数必须与系统消光规律一起来应用,该多重性指数准确地相当于最低阶 X 射线反射,与特定的空间群对称性相容(见 1.5.6 节)。

这个几何图像的潜在的物理内容可以简要讨论如下:在密排点阵面中原子间距通常比面间距要小,这相当于在该面内原子键合比面之间更强,因而,平行于这样的点阵面比不平行于这些点阵面解理能量要低,用这种方式,晶面的择优形成可以与最强键合方向联系起来,这正是 Hartmann 和 Perdock(1955)提出的周期键合链(PBC)理论。

单晶体的实际形状可以归属于 47 种简单晶形之一或是两个或多个简单晶形的组合,有 19 种情况可以由晶形唯一地确定晶类,在少数情况下甚至可以推导出空间群(Donnay 和 Harker 1937)。

1.3 晶体点阵对称性

1.3.1 晶体图案、矢量和点阵

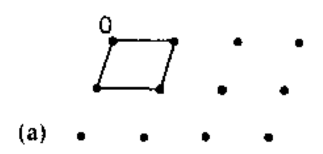
理想地描述晶体的特点是它们的平移周期性(图 1-18),最小重复单元被称为单胞,好比墙上的砖块那样,用一个接一个单胞构造出晶体图案,这样的单胞的无限构架的所有顶点形成点空间中的点阵[图 1-19(a)]。用原子集团装饰阵点,给出原子集团的点阵排列。变换到矢量空间,把阵点描述为由坐标系原点发出的矢量的端点,我们得到矢量点阵[图 1-19(b)],每个点阵矢量可以根据基矢$(\boldsymbol{a}_1\cdots\boldsymbol{a}_n)$写为 $\boldsymbol{r}=n_1\boldsymbol{a}_1+\cdots+n_n\boldsymbol{a}_n$。对于常规晶体 $n=3$,准晶和无公度调制相,当包埋在 $n=4,5$,或 6 的 n 维空间中时,显示平移对称。对于电子密度分布函数有 n 维平移周期的晶体结构,有 $\rho(\boldsymbol{r})=\rho(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}')$,$\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{r}'$ 表示 n 维点阵矢量。

· p. 22 ·

三个基矢 $\boldsymbol{a}_1$,$\boldsymbol{a}_2$,$\boldsymbol{a}_3$ 构成一个平行六面体,即点阵单胞。如果单胞内不含任何阵点,称它为初基单胞。对于一个给定的点阵,可以取不同的点阵矢量构成平行六面体,单胞的选



图 1-18 沿着[110]方向观察的硅的高分辨电子显微像(HRTEM)，显示了原子尺度的点阵周期性



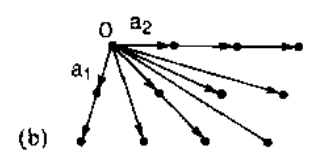


图 1-19 (a)点阵，图上标出了单胞；(b)矢量点阵

胞可能有无限多个。给定点阵的所有可能初基单胞的体积是相同的。如果选择非初基单胞，则它们的体积是初基单胞体积的倍数，这个倍数取决于单胞内阵点的个数。为了从无限多个选择中选取适当的单胞，可遵循一些惯例，这些惯例有时是基于对称不相容和度量依据而建立的，例如，相对于对称元素的取向，基矢应该有特定的取向形成右手坐标系，$a<b<c$。

点阵的三个不共线的点规定一个点阵平面(网平面)，可以用 Weiss 指数表示为(mno)或用更常用的 Miller 指数表示为(hkl)(见 1.2.3 节)，每个点阵平面上有无穷多个阵点，然而阵点密度在属于不同的(hkl)的点阵平面上不同(图 1-11)。点阵平面交截规定了点阵列[uvw]，用晶带定律可以计算 u,v,w(见 1.2.4 节)。

1.3.2 7个晶系

在形态学导出的 7 个晶体学轴系的基础上，可以构造 7 个基本点阵，称它们为 7 个晶系(syngonies)，分别是：三斜 a、单斜 m、正交 o、四方 t、三角(菱面体)r、六角 h 和立方 c。通常使用的另一种分类方法是仅分为 6 个晶族，将三角和六角对称统归于六角晶族，这些点阵的单胞是一些平行六面体，其度量关系对应于度量张量由表 1-1 列出的晶体学坐标系给出的度量关系。点阵的本征对称性，即使得点阵不变的对称操作群可以由初基平移群

$$T = \{t_1, t_2 \cdots\}, t_i = m_i \boldsymbol{a}_1 + n_i \boldsymbol{a}_2 + o_i \boldsymbol{a}_3 \qquad (1\text{-}32)$$

加上点对称操作群 K、即全对称点群(相当于对于给定的晶体学基，形态学上所有可能的晶面的完全组合)给出(见 1.4.3 节)。

1.3.3 14种 Bravais 点阵

• p. 23 •

根据 Bravais 在 1848 年对于所有可能的三维空间点阵的推导，存在有 14 种点阵，就是说，比从形态学发现的(见 1.3.2 节)要多 7 个，附加的点阵来自所谓的有心平移，它在上节讨论的 7 个点阵的初基单胞内引进了阵点，将各种平移群与全对称点群结合，得到

14 种 Bravais 群(表 1-4)。对称操作(这些群元素)作用在一个单点上，产生 14 种 Bravais 点阵(图 1-20)。除了在群 T 的作用下，由 7 个晶体学坐标系的基矢构成的 7 个初基空间点阵(无任何内部阵点)之外，还有中心平移导致的另外 7 种点阵类型，它们是：侧心 A：$(1/2)(\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})$；侧心 B：$(1/2)(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c})$；底心 C：$(1/2)(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$；体心 I：$(1/2)(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})$；所有的这些有心胞都含有一个附加阵点，称它们为双初基胞。在六角坐标基上菱面体单胞的表示 R：$(1/3)(-\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})$和$(1/3)(-\boldsymbol{a}-2\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})$两个中心平移导致两个内部阵点(三重初基)。面心立方点阵 F：$(1/2)(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$，$(1/2)(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c})$，$(1/2)(\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})$是四重初基的。

表 1-4 附有中心平移和群符号的 14 种 Bravais 群
三角系中心平移是在六角坐标基上给出的

晶系	符号	有心平移	国际符号
三斜	P	(0 0 0)	$P\bar{1}$
单斜	P	(0 0 0)	$P2/m$
	A	(0 0 0)+	$A2/m$
		(0 1/2 1/2)	
正交	P	(0 0 0)	$Pmmm$
	C	(0 0 0)+	$Cmmm$
		(1/2 1/2 0)	
	I	(0 0 0)+	$Immm$
		(1/2 1/2 1/2)	
	F	(0 0 0)+	$Fmmm$
		(1/2 1/2 0)+	
		(1/2 0 1/2)+	
		(0 1/2 1/2)	
四方	P	(0 0 0)	$P4/mmm$
	I	(0 0 0)+	$I4/mmm$
		(1/2 1/2 1/2)	
三角	R	(0 0 0)+	$R\bar{3}m$
		(2/3 1/3 1/3)+	
		(1/3 2/3 2/3)	
六角	P	(0 0 0)	$P6/mmm$
立方	P	(0 0 0)	$Pm\bar{3}m$
	I	(0 0 0)+	$Im\bar{3}m$
		(1/2 1/2 1/2)	
	F	(0 0 0)+	$Fm\bar{3}m$
		(1/2 1/2 0)+	
		(1/2 0 1/2)+	
		(0 1/2 1/2)	

每个有心点阵都可以变为有较小单胞的初基点阵，但却失去了有心点阵的矩形对称(图 1-21)。单胞(边长 a、b、c，夹角 α、β、γ 的平行六面体)的体积由下式给出：

$$V = a\,b\,c(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2} \tag{1-33}$$

或用矢量表示

$$V = \boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}) = \boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}) = \boldsymbol{c}\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}) \tag{1-34}$$

或用

$$V = [\det(\mathrm{G})]^{1/2} = \begin{vmatrix} \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c} \\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c} \\ \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c} \end{vmatrix}^{1/2} \tag{1-35}$$

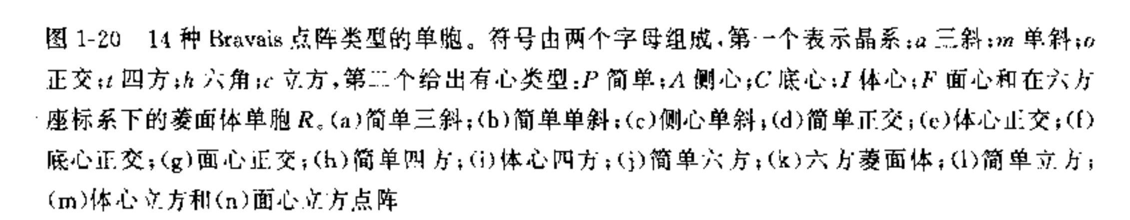


图 1-20　14 种 Bravais 点阵类型的单胞。符号由两个字母组成，第一个表示晶系：a 三斜；m 单斜；o 正交；t 四方；h 六角；c 立方，第二个给出有心类型：P 简单；A 侧心；C 底心；I 体心；F 面心和在六方座标系下的菱面体单胞 R。(a)简单三斜；(b)简单单斜；(c)侧心单斜；(d)简单正交；(e)体心正交；(f)底心正交；(g)面心正交；(h)简单四方；(i)体心四方；(j)简单六方；(k)六方菱面体；(l)简单立方；(m)体心立方和(n)面心立方点阵

这里，G 是度规张量。

• p. 25 •

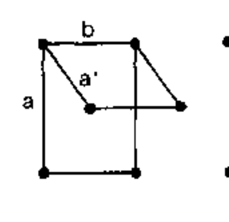


图 1 21 对于给定点阵单胞的不同选择：基矢为 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$ 的有心矩形和基矢为 $\boldsymbol{a}',\boldsymbol{b}'$ 的初基斜交

1.3.4 倒易点阵

假如我们有了以基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 构造的矢量点阵 M，就可以在基矢 $\boldsymbol{a}^*\boldsymbol{b}^*\boldsymbol{c}^*$ 上构造出另一个点阵 M^*，取 a^* 垂直于面$(\boldsymbol{b},\boldsymbol{c})$，它的长度等于点阵平面(100)面间距 d_{100}的倒数(图 1-22)，以类似的方式找到 $\boldsymbol{b}^*$ 垂直于$(\boldsymbol{a},\boldsymbol{c})$面和 $\boldsymbol{c}^*$ 垂直于$(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b})$面，根据矢量的规定我们得到标量积为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a}^* &= 1, \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}^* = 0, \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c}^* = 0 \\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}^* &= 0, \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b}^* = 1, \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}^* = 0 \\ \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}^* &= 0, \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{b}^* = 0, \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}^* = 1 \end{aligned} \tag{1-36}$$

用基矢 $\boldsymbol{a}_1^*,\boldsymbol{a}_2^*,\boldsymbol{a}_3^*$ 表示，我们可以缩写为

$$\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{a}_j^* = \delta_{ij}, \qquad i,j = 1,2,3 \tag{1-37}$$

当 $i=j$ 时，Kronecker 符号 $\delta_{ij}=1$，否则为零。可以说 M^* 是正空间点阵 M 的倒易，反之也成立。倒易点阵的点对称性相当于正点阵的网面法线的对称性，因而，两个点阵有相同的全点对称性。在两种情况下正点阵和相应的倒易点阵的 Bravais 点阵类型不同：体心正点阵 I 对应面心倒点阵 $I^*=F$；反之也成立 $F^*=I$。一般来说，倒易点阵矢量 $\boldsymbol{H}=h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*$ 总是垂直于正点阵面，下面给出证明，图 1-23 绘出了截距为 $a/h,b/k$ 和 c/l 的点阵面(hkl)，两个矢量 $\boldsymbol{b}/k-\boldsymbol{a}/h$ 和 $\boldsymbol{b}/k-\boldsymbol{c}/l$ 处于该面上，垂直于这两个矢量的矢量同时垂直于这个面，因而，我们仅需要证明两个矢量与倒易点阵矢量 $\boldsymbol{H}$ 的标量积等于零。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\boldsymbol{b}}{k}-\frac{\boldsymbol{a}}{h}\right)\cdot(h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*) &= \frac{h}{k}\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}^*+\frac{k}{k}\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b}^*+\frac{l}{k}\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}^*-\frac{h}{h}\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a}^* \\ &-\frac{k}{h}\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}^*-\frac{l}{h}\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c}^* = 0+1+0-1-0-0=0 \end{aligned} \tag{1-38}$$

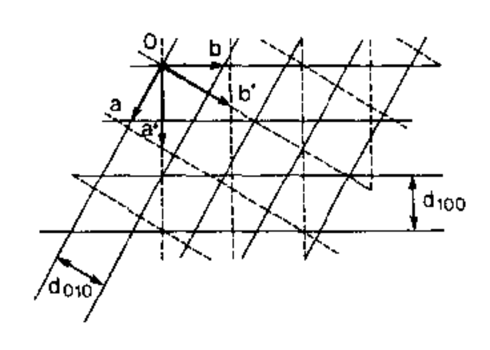


图 1-22 以基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$($c$ 垂直于图面)构造的正空间点阵和与其呈倒易关系的由基矢 $\boldsymbol{a}^*\boldsymbol{b}^*\boldsymbol{c}^*$ 构造的倒易点阵，用 d_{hkl}表示(hkl)点阵面(网平面)的面间距，图上标出了面间距 d_{100}和 d_{010}

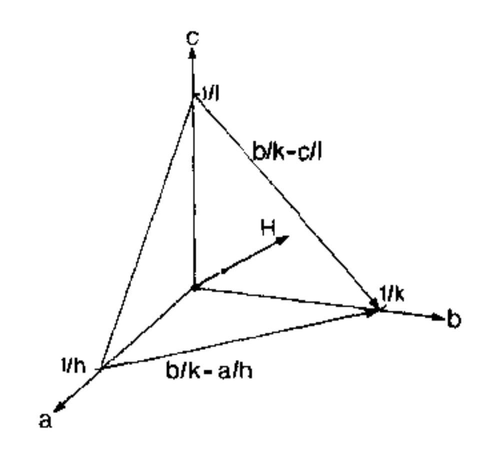


图 1-23 法线矢量为 $\boldsymbol{H}=h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*$ 的点阵平面(hkl)

• p. 26 •

$$\left(\frac{\boldsymbol{b}}{k}-\frac{\boldsymbol{c}}{l}\right)\cdot(h\boldsymbol{a}^{*}+k\boldsymbol{b}^{*}+l\boldsymbol{c}^{*})=\frac{h}{k}\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}^{*}+\frac{k}{k}\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b}^{*}+\frac{l}{k}\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}^{*}-\frac{h}{l}\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}^{*}$$
$$-\frac{k}{l}\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{b}^{*}-\frac{l}{l}\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}^{*}=0+1+0-0-0-1=0 \tag{1-39}$$

这是因为标量积 $\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a}^{*}$,$\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b}^{*}$,$\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}^{*}$ 都等于 1;而混合基矢的标量积都等于零。

按照如下方法可以由正基矢来计算倒易基矢:单胞(由 $\boldsymbol{a}_1$,$\boldsymbol{a}_2$,$\boldsymbol{a}_3$ 构成的平行六面体)的体积由下式给出:

$$V=\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)=\boldsymbol{a}_3\cdot(\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2)=\boldsymbol{a}_2\cdot(\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1) \tag{1-40}$$

用 $\boldsymbol{a}_1^{*}$ 乘方程(1-40)第一项的两边,给出

$$\boldsymbol{a}_1^{*}\cdot V=\boldsymbol{a}_1^{*}\cdot\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)=1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3) \tag{1-41}$$

则有

$$\begin{aligned}\boldsymbol{a}_1^{*}&=(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)/V, & a_1^{*}&=a_2a_3\sin\alpha_1/V\\ \boldsymbol{a}_2^{*}&=(\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1)/V, & a_2^{*}&=a_3a_1\sin\alpha_2/V\\ \boldsymbol{a}_3^{*}&=(\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2)/V, & a_3^{*}&=a_1a_1\sin\alpha_3/V\end{aligned} \tag{1-42}$$

关于夹角我们有

$$\begin{aligned}\cos\alpha_1^{*}&=(\cos\alpha_2\cos\alpha_3-\cos\alpha_1)/(\sin\alpha_2\sin\alpha_3)\\ \cos\alpha_2^{*}&=(\cos\alpha_3\cos\alpha_1-\cos\alpha_2)/(\sin\alpha_1\sin\alpha_3)\\ \cos\alpha_3^{*}&=(\cos\alpha_1\cos\alpha_2-\cos\alpha_3)/(\sin\alpha_1\sin\alpha_2)\end{aligned} \tag{1-43}$$

倒易单胞(也用平行六面体表示)的体积 V^{*} 可以仿照方程(1-40)写出

$$V^{*}=\boldsymbol{a}_1^{*}\cdot(\boldsymbol{a}_2^{*}\times\boldsymbol{a}_3^{*})=\boldsymbol{a}_3^{*}\cdot(\boldsymbol{a}_1^{*}\times\boldsymbol{a}_2^{*})=\boldsymbol{a}_2^{*}\cdot(\boldsymbol{a}_3^{*}\times\boldsymbol{a}_1^{*}) \tag{1-44}$$

关于正倒单胞的体积有

$$V\cdot V^{*}=1 \tag{1-45}$$

如果我们考虑到一般的平行六面体(图 1-24)的体积可以由底面面积乘上高度(相当于面间距 d_{hkl}),正点阵与它的倒易点阵之间的度量关系就更明晰了。例如,取由 $\boldsymbol{a}_1$,$\boldsymbol{a}_2$ 构成的平行四边形的面积和它的高度 d_{001},我们找到

$$V=a_1a_2\sin(\alpha_3)d_{001} \tag{1-46}$$

重新写出方程(1-46),给出

$$a_1a_2\sin\alpha(\alpha_3)/V=1/d_{001} \tag{1-47}$$

这个表示式等于方程(1-42)的第三个等式,从而有

$$a_3^{*}=1/d_{001} \tag{1-48}$$

这指出,$\boldsymbol{a}_3^{*}$ 的范数等于(001)面的面间距 d_{001},对于任意面(hkl)有相同的公式

$$H=1/d_{hkl} \tag{1-49}$$

• p. 27 •

因而,从标量积可以计算面间距 d_{hkl}

$$\begin{aligned}\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{H}&=(h\boldsymbol{a}^{*}+k\boldsymbol{b}^{*}+l\boldsymbol{c}^{*})\cdot(h\boldsymbol{a}^{*}+k\boldsymbol{b}^{*}+l\boldsymbol{c}^{*})\\ &=hh\boldsymbol{a}^{*}\cdot\boldsymbol{a}^{*}+kk\boldsymbol{b}^{*}\cdot\boldsymbol{b}^{*}+ll\boldsymbol{c}^{*}\cdot\boldsymbol{c}^{*}+2hk\boldsymbol{a}^{*}\\ &\quad\cdot\boldsymbol{b}^{*}+2hl\boldsymbol{a}^{*}\cdot\boldsymbol{c}^{*}+2kl\boldsymbol{b}^{*}\cdot\boldsymbol{c}^{*}\end{aligned} \tag{1-50}$$

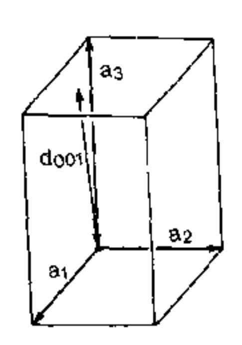


图 1-24 三斜单胞,垂直于标出的(a_1,a_2)面间距为 d_{001}

计算标量积则给出了计算三斜晶系面间距 d_{hkl}的一般公式，

$$1/d_{hkl}^2 = h^2(a^*)^2 - k^2(b^*)^2 + l^2(c^*)^2 + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2hla^*c^*\cos\beta^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^*c^* \quad (1\text{-}51)$$

对于单斜晶系 $\alpha^* = \gamma^* = 90°$，公式变得简单些，

$$1/d_{hkl}^2 = h^2(a^*)^2 + k^2(b^*)^2 + l^2(c^*)^2 + 2hla^*c^*\cos\beta^* \quad (1\text{-}52)$$

而对于正交晶系，公式更简单

$$1/d_{hkl}^2 = h^2(a^*)^2 + k^2(b^*)^2 + l^2(c^*)^2 \quad (1\text{-}53)$$

对 $a^* = b^*$ 的四方晶系

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2)(a^*)^2 + l^2(c^*)^2 \quad (1\text{-}54)$$

对 $a^* = b^*$ 和 $\cos\gamma^* = \cos 60° = 1/2$ 的六角晶系

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + hk + k^2)(a^*)^2 + l^2(c^*)^2 \quad (1\text{-}55)$$

对等轴立方点阵

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)(a^*)^2 \quad (1\text{-}56)$$

对于衍射理论，倒易空间的概念非常重要。衍射强度（从面间距为 d_{hkl}的面(hkl)的反射）被认为归因于倒易点阵矢量 $\boldsymbol{H} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$。另一个在 1.2.6 节中讨论过的重要应用是采用一种较简单的形式将晶面的形态学重要性公式化：晶形$\{hkl\}$的形态学重要性随着 $\boldsymbol{H}$ 长度的降低而增加，晶形$\{hkl\}$仅在指数不被由于特殊平移产生的系统消光规律所影响时才出现。

1.3.5 点阵的拓扑性质

点阵的拓扑性质可以用作用畴（Dirichlet 或 Voronoi 畴，Wigner-Seitz 胞）来最恰当地表示。对于一个特定的阵点，可以用如下方法得到该畴：连接这个点与点阵中所有其它点，则垂直平分这些连线的面的子集形成了一个凸多面体，即作用畴（图 1-25）。它含有空间中所有的距选定阵点比距任何其它阵点更近的点。在倒易空间，或人们更熟悉的称谓 k 空间或波矢空间中，Wigner-Seitz 胞相当于布里渊（Brillouin）区（图 1-26），Wigner-Seitz 胞的对称性相当于点阵的全点对称性。对于一个给定点，Wigner-Seitz 胞的构造是唯一的，它与常规单胞的选择非常不同。

• p. 28 •

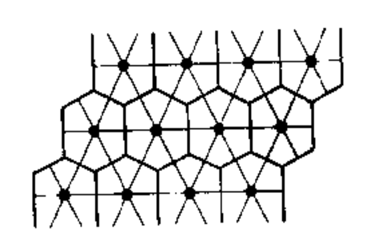


图 1-25 斜交平面点阵的 Wigner-Seitz 胞（Voronoi 畴），阵点用黑点标出

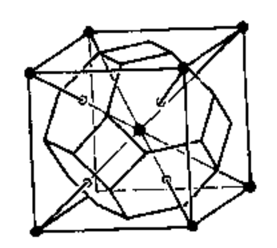


图 1-26 面心立方点阵的布里渊（Brillouin）区（倒易空间的 Wigner-Seitz 胞）

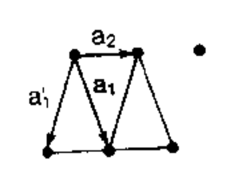


图 1-27 基矢 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$ 和 $\boldsymbol{a}'_1$，$\boldsymbol{a}'_2$ 间夹角分别为锐角和钝角的单胞

1.3.6 点阵变换:轴、指数和坐标

对于一个给定的晶体点阵(图 1-27)可能需要选择另一个坐标系,可以用原基矢的线性组合来表示新的基矢

$$\begin{aligned} \boldsymbol{a}' &= P_{11}\boldsymbol{a} + P_{12}\boldsymbol{b} + P_{13}\boldsymbol{c} \\ \boldsymbol{b}' &= P_{21}\boldsymbol{a} + P_{22}\boldsymbol{b} + P_{23}\boldsymbol{c} \\ \boldsymbol{c}' &= P_{31}\boldsymbol{a} + P_{32}\boldsymbol{b} + P_{33}\boldsymbol{c} \end{aligned} \tag{1-57}$$

或用矩阵表示

$$(\boldsymbol{a}'\boldsymbol{b}'\boldsymbol{c}') = (\boldsymbol{abc}) \cdot \boldsymbol{P} \tag{1-58}$$

转换矩阵为

$$\boldsymbol{P} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} \end{pmatrix} \tag{1-59}$$

行列式 det($\boldsymbol{P}$)应该是正值以保持坐标系的指向关系不变,转变后的单胞体积 V' 等于

$$V' = V \cdot \det(\boldsymbol{P}) \tag{1-60}$$

对于度规张量矩阵 G,下面关系成立

$$\mathbf{G}' = \boldsymbol{P}' \cdot \mathbf{G} \cdot \boldsymbol{P} \tag{1-61}$$

这里,$\boldsymbol{P}'$ 是 $\boldsymbol{P}$ 的转置形式。晶面的 Miller 指数的变换也用同一个矩阵 $\boldsymbol{P}$,它们是协变量

$$(h'k'l') = (hkl) \cdot \boldsymbol{P} \tag{1-62}$$

倒易基矢($\boldsymbol{a}^*\boldsymbol{b}^*\boldsymbol{c}^*$)、在正空间单胞内点的坐标($x'y'z'$)以及方向指数[$uvw$]的变换都是逆变量,用 $\boldsymbol{P}^{-1}$($\boldsymbol{P}$ 矩阵的逆)来做变换。

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{a}'^*\boldsymbol{b}'^*\boldsymbol{c}'^*) &= (\boldsymbol{a}^*\boldsymbol{b}^*\boldsymbol{c}^*) \cdot \boldsymbol{P}^{-1} \\ (x'y'z') &= (xyz) \cdot \boldsymbol{P}^{-1} \\ (u'v'w') &= (uvw) \cdot \boldsymbol{P}^{-1} \end{aligned} \tag{1-63}$$

1.4 晶体学点群对称

1.4.1 群论术语

点群如同 Bravais 群或空间群一样,作为数学群 $G=\{g_1,g_2,\cdots,g_k\}$ 有四个基本性质(群原理):

(1) 封闭性:两个或两个以上的群元素的乘积仍是该群内的一个元素,

$$g_i \otimes g_j = g_k \in K \tag{1-64}$$

一个特定群的两个元素的所有乘积都列在一个所谓群乘法表内,在乘法表的每一行(和每一列)中,该群的每一个群元素都出现,并且只出现一次,表 1-5 给出了点群 $mm2$ 的例子;

(2) 结合律:群元素按顺序的乘积满足结合律

$$(g_i \otimes g_j) \otimes g_k = g_i \otimes (g_j \otimes g_k) \tag{1-65}$$

• p. 29 •

一些群，如平移群 T，满足交换律（Abelian 群）

$$g_i \otimes g_j = g_j \otimes g_i \tag{1-66}$$

即，乘积的结果与相乘顺序无关；

（3）单位元：每个群都有个单位元素 e，它与任何一个群元素的乘积等于该元素本身，

$$e \otimes g_i = g_i \tag{1-67}$$

对于一个对称操作群，e 相当于全等操作 1；

（4）群内任何一个元素 g_i 都存在有一个逆元素 g_i^{-1}，满足

$$g_i \otimes g_i^{-1} = g_i^{-1} \otimes g_i = 1 \tag{1-68}$$

表 1-5　点群 $mm2$ 的乘法表

$mm2$	1	2_z	m_x	m_y
1	1	2_z	m_x	m_y
2_z	2_z	1	m_y	m_x
m_x	m_x	m_y	1	2_z
m_y	m_y	m_x	2_z	1

点群 K 的阶 k 由群元素的数目给出，而点群元素 g_i 的阶 k 是群元素 g_i 的幂满足关系式 $g_i^k=1$ 时的最小乘幂个数（正整数），例如，点群 $K=mm2=\{1, 2_z, m_x, m_y\}$ 的阶 $k=4$，群元素的阶是 1、2、2、2，群 $mm2$ 的每个元素都是它自己的逆元素（表 1-5 的对角元素全是 1）。

如果两个群 $G=\{g_1, g_2, \cdots, g_k\}$ 和 $H=\{h_1, h_2, \cdots, h_k\}$ 的元素之间以及元素的乘积之间存在着一对一的关系，则称一个群与另一个群同构，当然，这时两个群必须有相同的阶 k。如果 H 的阶较低，H 的每一个元素对应 G 的几个元素，仅存在单方向的对应关系，我们说，G 与 H 二者为同态群。

群 $G=\{g_1, g_2, \cdots, g_k\}$ 的子群 $G'=\{g'_1, g'_2, \cdots, g'_k\}$，$k'<k$ 是群 G 的一些元素集合，它仍具有表征群的所有基本性质。特别令人感兴趣的是最大非同构子群的概念，它是与群 G 非同构（$k'<k$）的最高阶子群。子群的指数 $i=k/k'$ 只取正整数，因而，子群的阶是有限制的。例如，点群 $mm2$ 的子群分别是 $\{1, m\}$ 和 $\{1, 2\}$，二者的阶都是 $k'=2$，指数均为 $i=4/2=2$。群和最大子群的关系也可以看作为群和最小母群间的关系。

可以列出所有的群元素或用生成元集合来给出一个群，在后一种情况中，生成元的逆及相互间的乘积产生所有的群元素。例如，群 $mm2=\{1, 2_z, m_x, m_y\}$ 的一个生成元集合是 2_z 和 m_x，产生 1 和 m_y。

$$2_z \cdot 2_z = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = 1 \tag{1-69}$$

$$2_z \cdot m_x = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = m_y \tag{1-70}$$

可以用坐标转换矩阵（相当于给定的点对称操作）来表示一个点群 K，因而，上面例子中的点群 $mm2$ 的矩阵表达 $\Gamma(mm2)$ 则是

$$mm2 = \{1, 2_z, m_x, m_y\} \tag{1-71}$$

$$\Gamma(mm2)=\left\{\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix},\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix},\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix},\begin{pmatrix}1&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix}\right\}$$

因此，对称操作的相继作用即是指矩阵乘积。取决于坐标系的选择，可能有各种等价的矩阵表达，然而，所有等价的矩阵表达必须有相同的特征标表示，一个群元素 g_i 的矩阵表示的特征标 $\chi(g_i)$ 被规定为矩阵的迹，因此，比如在六角坐标系(参考表 1-2)上的三次轴有特征标 $\chi(3)=0-1+1=0$，而在菱面体坐标上 $\chi(3)=0+0+0=0$。再举一个例子，不管坐标系如何选择，点群 $mm2$ 的特征标总是用 $\chi(mm2)=\{3,\bar{1},1,1\}$ 表示。

一个简捷的方法可用来取代转换矩阵集合表示点群，这就是给出对于坐标为 x,y,z 的一般点该点群作用的结果，我们找到点群 $mm2$ 的四个对称等效点 $x,y,z;\bar{x},y,z;\bar{x},\bar{y},z;x,\bar{y},z$，称这组点为点形，在我们的例子中它是个矩形。如果点形的重复数等于生殖点群的阶，称它为一般点形，否则，则为特殊点形。因此，它的位置对称性比 1 高，它的重复数等于点群的阶除以位置对称群的阶。例如，点群 $mm2$ 作用在特殊位置 $0,y,z$ 上的点上，转变它到 $0,\bar{y},z$，再回到 $0,y,z$，这个特定位置的重复数是 2，因而，位置对称性相当于 m_x；即，该点处于反映面 m_x 上，点形是一个线段。点群的点形相当于空间群的轨道(见节 1.5.4)，如果点群作用在一个晶面(hkl)上则生成一个晶形$\{hkl\}$。用与点形规定相类似的方法，可以规定一般晶形和特殊晶形。一般晶形的面有本征对称性 1，而特殊晶形的面则显示较高的本征对称性。群 $mm2$ 对一般位置的面(hkl)的作用得到等价面组(hkl)，$(\bar{h}kl)$，$(\bar{h}\bar{k}l)$，$(h\bar{k}l)$，相当于一个菱面锥$\{hkl\}$。由于该群的作用，有着本征对称性 m 的面(010)转变为$(0\bar{1}0)$形成平行双面体$\{010\}$。

1.4.2 对称操作

点群对称操作至少保持一个点不变，所有把一个物变换为它自身的对称操作的集合形成该物的对称群，因此，譬如苯分子有点群 $6/mmm$，反棱柱二茂铁分子的点群则是$\bar{5}2m$(图 1-28)。一般点群有无限多个，只由与三维点阵相容的对称元素组成的点群称为 32 种晶体学点群。晶体学点对称元素局限在 1.2.5 节中讨论的纯和非纯旋转轴，图 1-29 给出了与三维空间点阵相容的所有旋转轴的图形证明：在由基本平移 t_1，t_2 给出的二维点阵中我们围绕原点 O 将阵点 P 旋转$\pm\varphi$角，转到点 P^- 和 P^- 处。当且仅当点 P^- 和 P^- 仍是阵点，旋转才与点阵对称相容。由于晶体点阵固有的中心对称，这个条件对于点 P'^- 也存在，因此距离 P^-P^+ 必须是平移 t_1 的整数倍，下列关系成立

• p. 31 •

$$\cos\varphi=mt_1/2t_1=m/2\quad 其中\ m=0,\ \pm 1,\ \pm 2 \tag{1-72}$$

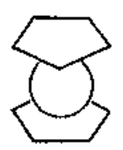


图 1 28　有非晶体学点对称 $\bar{5}2m$ 的反棱柱二茂铁分子

这意味着在三维晶体点阵中，允许的旋转仅可能有

$$\varphi=2\pi/N=2\pi/6,2\pi/4,2\pi/3,2\pi/2,2\pi/1 \tag{1-73}$$

相当于 6,4,3,2,旋转轴和全等操作 1。

旋转轴可以是极性的，也可以是非极性的。如果沿着一个轴正反两个方向不是固有地对称等价，或施加另一个操作才能使其等价，则称这个轴是极性的，旋转反演轴总是非极性的。一些特殊的物理性质，比如用奇

数秩的极性张量来表达的压电、热电，决定于极轴的存在。

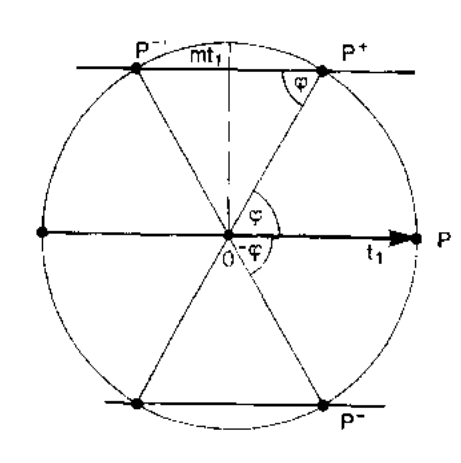


图 1-29　与二维点阵周期相容的旋转轴的图形证明，黑点代表阵点，t_1 是一个基本点阵平移矢量，N 次旋转操作的旋转角度为 $\varphi=2\pi/N$

1.4.3　32 种晶体学点群

所有规则晶体结构的对称群，空间群都与 32 种晶体学点群同态。与一个特殊点群同态的所有的晶体结构属于同一晶类。点群描述了平衡晶体形状的对称（形态学对称性）、在点阵中点的位置对称性以及规则晶体的衍射对称，它们也给出了晶体的宏观张量性质的最小对称性（Neumann 原理），反过来，研究晶体的物理性质也可以获知有关未知晶体结构的一些点对称性信息。因而，譬如说，如果发现物质显示旋光性-用秩为 2 的轴向张量来表示，则我们知道，对称群仅由纯旋转操作-第一类操作组成。

将特殊生成对称操作与三维周期平移点阵相容性制约结合，再加上群原理可以推导出 32 种晶体学点群。由于规定点群为至少使一个点不变的对称操作集合，结合起来的所有类型的对称元素都必须有一个共用点，从 1.2.5 节我们知道，特殊对称元素的结合会产生新的元素；两个相互间夹角为 π/N 的反映面在面交截线处产生一个 N 次旋转轴；两个相交的旋转轴产生一个新的旋转轴。对称操作作用在对称元素上等价于它们作用在任意一个物上：一个 N 次旋转映射一个垂直于轴的镜面为该面自己；而使平行于轴的镜面再生 N 次。

• p. 32 •

现在让我们按照图 1-30 给出的顺序来推导 32 种晶体学点群。在该图中将点群分类，同一列的点群与相应的晶体学坐标系相容，除了图示了对称元素的极射赤平投影和对称等价面极点以外，还对每个点群都注解了 Schoenflies 符号和 Hermann-Mauguin，或称国际符号；各行则表示由特定的对称操作复合得到的点群。立方点群在这个顺序中有它的特殊位置，它的推导将在最后讨论。

用来表示点群的有两类简略符号，出现比较早的 Schoenflies 符号用 C_n，D_n，T 和 O 分别表示 $n=1,2,3,4,6$ 的循环群(cyclic)、双面群(dihedral)、正四面体(tetrahedral)群和正八面体(octahedral)群，下标 s、v、h、i 分别表示：在单斜系中的镜面、相对主轴的竖直和水平镜面以及反演中心。S 用来表示有旋转反演轴的一些点群，光谱学工作者特别喜欢应用 Schoenflies 符号。

国际符号，或 Hermann-Mauguin 符号根据生成对称元素（大多数情况下不只一个）相对于晶体学坐标轴，特别是关于点阵点群（全形）的对称方向的位置将其列序。对于三斜点阵点群，一个生成操作没有特殊的取向。在单斜情况中有两个设置，全形点群 $2/m$（2 在 m 之上表示二次旋转轴垂直于镜面）的唯一的一个轴或平行于 $\boldsymbol{c}$ 或平行于 $\boldsymbol{b}$。在正交情况中，对称元素根据它们关于轴 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 的配置给出。对于四方以及用六角坐标系描述的三角和六角对称，各自的四次、三次和六次轴平行于轴 $\boldsymbol{c}$，给出第一位序，第二位序涉及对称元素关于轴 $\boldsymbol{a}$ 的取向，而第三位序涉及关于面对角线[110]的取向。立方点群三个位序分别给

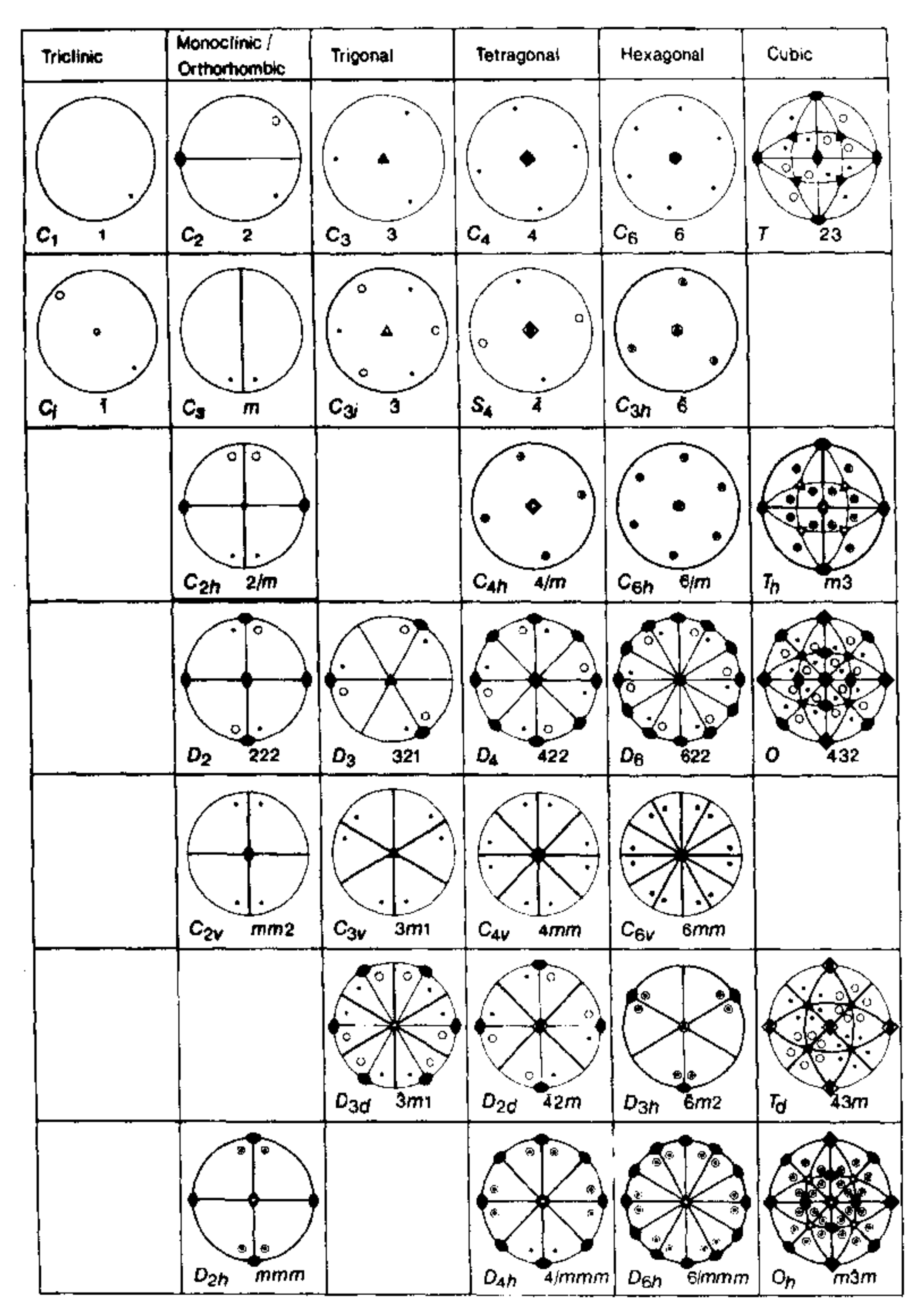


图 1-30　32 个晶体学点群的极射赤平投影根据它们所属晶系排列在各列中。从上到下点群的阶数增加。图中给出了 Schoenflies 符号和 Hermann-Mauguin(国际)符号两种表示，旋转轴 N 用有 N 次旋转对称的黑色图形符号标出；用有 N 次旋转对称的黑白图形符号标出旋转反演轴；反演中心用圈或用白点(当它在旋转轴上时)来表示；图平面上的镜面用在极射赤平投影上的粗线大圆来表示，与图面垂直时用粗线来表示；平行于投影面的极性轴只用一个图形符号标出，图上还指出了对称操作对极点的作用(在纸面以上用实圈；在纸面以下用空心圈)

出相对于轴 **a**、体对角线[111]以及面对角线[110]的对称元素。

图 1-30 的第一行包括了循环群 N:1、2、3、4、6,它们对于点群元素 $N=\{N^1, N^2, \cdots, N^n=1\}$的旋转操作 N 具有不同的幂。群的阶数为 $k=N$,N 为奇数的群的作用在所有方向上与极性物相容;而 N 为偶数的群仅允许极性物本身平行于旋转轴。

第二行的点群是旋转反演的循环群$\bar{N}$:$\bar{1}$,$\bar{2}$,$\bar{3}$,$\bar{4}$,$\bar{6}$。因为旋转反演轴$\bar{2}$等价于镜面反映 m,因而称该点群为 m 而不称为$\bar{2}$。当 N 为奇数时,群的阶为 $k=2N$;当 N 为偶数时,阶 $k=N$。

加上垂直于循环群 N 的旋转轴 N 的镜面 m 给出第三行的 N/m 点群:$1/m$,$2/m$、$3/m$,$4/m$,$6/m$,N 为奇数的群已在第二行列出,因为 $1/m$ 等价于 m,$3/m$ 相应于$\bar{6}$,这些群的阶是 $k=2N$。

· p. 33 ·

用生成元 N 和垂直于它的二次轴得到的二面体点群 $N2$:12、22、32,42,62,列于第四行,其中 12 等价于第一行的循环群 2。正如在 1.2.5 节中已说明的,两个相交的旋转轴产生第三个旋转轴,它们以 Hermann-Mauguin 符号 22=222,32=321,42=422,62=622 出现,这些群的阶为 $k=2N$,包含 N 和 2 两个子群。

· p. 34 ·

平行于旋转轴 N 的反映面是列于下一列的点群 Nm:$1m$,$2m$,$3m$,$4m$,$6m$ 的生成操作的对称元素。群 $1m$ 相当于第二行的群 m。旋转再生了 N 个反映面,得出 Hermann-Mauguin 符号 $mm2$,$3m1$,$4mm$,$6mm$,群的阶是 $k=2N$。

用$\bar{N}$取代 N 我们得到第六行的点群$\bar{N}m$:$\bar{1}m$,$\bar{2}m$,$\bar{3}m$,$\bar{4}m$,$\bar{6}m$。$\bar{1}m$ 等价于第三行的 $2/m$,$\bar{2}m$ 可写为 $mm2$(第四行)。生成元$\bar{N}$和 m 的复合作用导致垂直于$\bar{N}$的二次轴。因此,Hermann-Mauguin 符号写为$\bar{3}m1$,$\bar{4}2m$,$\bar{6}m2$,当 N 为奇数时,群的阶为 $k=4N$;当 N 为偶数时,阶 $k=2N$。

旋转轴 N 与一个平行于它和一个垂直于它的反映面结合产生最后一行的全对称点群 N/mm:$1/mm$,$2/mm$,$3/mm$,$4/mm$,$6/mm$。相互正交的反映面沿它们的交截线产生一个二次轴,因而,用符号表示为 $1/mm=mm2$(第五行),$2/mm=2/m2/m2/m$ 或简写为 mmm,$3/mm=\bar{6}m2$(第六行),$4/mm=4/m2/m2/m$ 或简写为 $4/mmm$,$6/mm=6/m2/m2/m$或简写为 $6/mmm$。群的阶为 $k=4N$。这些全对称点群体现了七个晶系的对称性,即,给定列中的所有点群都是列中最后一个点群(全对称点群)的子群。

立方群是由轴平行于立方的体对角线[111]的三次旋转和轴平行于立方的边[100]的二次或四次旋转而产生的,这样,首先形成了立方点群 23 和 432。引入反映面垂直于 23 的二次轴,得到 $2/m3=m\bar{3}$;引入的反映面通过 23 和 $m\bar{3}$的三次轴,分别得到$\bar{4}3m$ 和 $4/m\bar{3}2/m=m\bar{3}m$。群 23 的阶 $k=12$;群 $m\bar{3}$、432 和$\bar{4}3m$ 的阶 $k=24$;而群 $m\bar{3}m$ 的阶 $k=48$。

现在我们讨论对称性与晶体材料的特殊物理性质之间的关系。列在第一和第四行的 11 个点群仅由纯旋转(第一类对称操作)产生,因而,其对称性与对形性相容(见 1.5.1 节);第一和第五行给出的群,另外还有 321,$\bar{6}m2$ $\bar{4}3m$ 属于有极轴的点群(例如,允许存在永久偶极矩);第一和第五行的 10 个非立方点群以及点群 m 中,热电或铁电现象是可能的;11 种对映点群加上点群 m,$mm2$,$\bar{4}$,和$\bar{4}2m$ 显示旋光性;压电和二次谐波发生(SHG)(当光波通过一个非中心对称晶体时,感生二倍于光波频的波)在除了 432 以外的所有非

中心对称点群都是可能的，SHG 作为非常有效的方法可用来检验晶体材料是否缺少反演中心(Dougherty 和 Kurtz(1976))；11 种中心对称点群(Laue 类)对应于无异常色散下的可能的 X 射线衍射对称性，这些点群包含当 N 为奇数时的旋转反演轴$\overline{N}$和当 N 为偶数时垂直于反映面 m 的旋转轴 N，简写为 N/m。32 种晶体学点群的所有群与子群间关系在图 1-31 中给出，所有的晶体学点群都是两个群，即六角 $6/mmm$ 和立方 $m\overline{3}m$ 的子群。

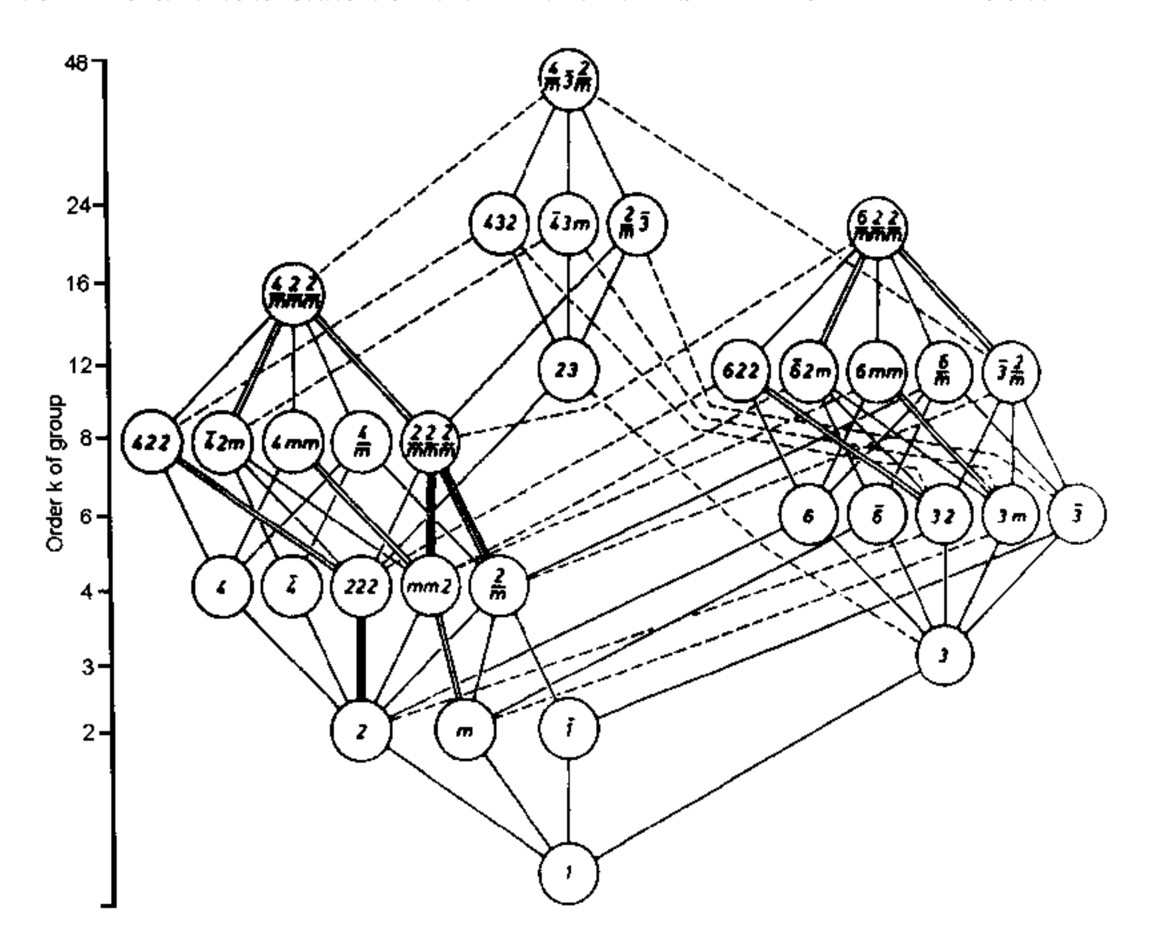


图 1 31　三维晶体学点群的最大子群和最小超群，图左侧给出群的阶 k，图上用了 Hermann-Mauguin 完整符号(国际晶体学表(Hahn，1989))

1.5　晶体学空间群对称

• p. 35 •

所有规则晶体结构根据它们的对称性都可以归属于 230 种晶体学空间群类型之一，空间群在原子水平上描述晶体结构的空间对称性，而点群则描述它的外部晶体学形状和物理性质。这样区分是可能的，因为空间群对称操作的平移分量(10^{-10}m)对于宏观观察是可忽略的小量。

1.5.1　对称操作

• p. 36 •

对称操作就是使一个客体或结构单元变换成它自身的运动，在 1.2.5 节中，我们引进

了所谓点对称操作，纯旋转(1,2,3,4,6)和非纯旋转($\bar{1},\bar{2}=m,\bar{3},\bar{4},\bar{6}$)，反复施加它们，至少有一点保持不变。再者，在三维空间中我们用无限整数组合和中心平移构成点阵，由点对称操作与平移配合得到复合的对称操作：螺旋轴(图 1-32)和滑移面(图 1-33)。

• p. 37 •

螺旋轴 N_m 将角度为 $\varphi=2\pi/N$ 的旋转与平行于旋转轴的平移 t' 相结合。何种平移是允许的呢？晶体学对称操作总是必须与三维周期平移点阵相容，因而，在完成了角度为 $N\varphi=N2\pi/N=2\pi$ 的旋转和 Nt' 平移的完整操作后，作用在一个阵点上的螺旋操作应使该阵

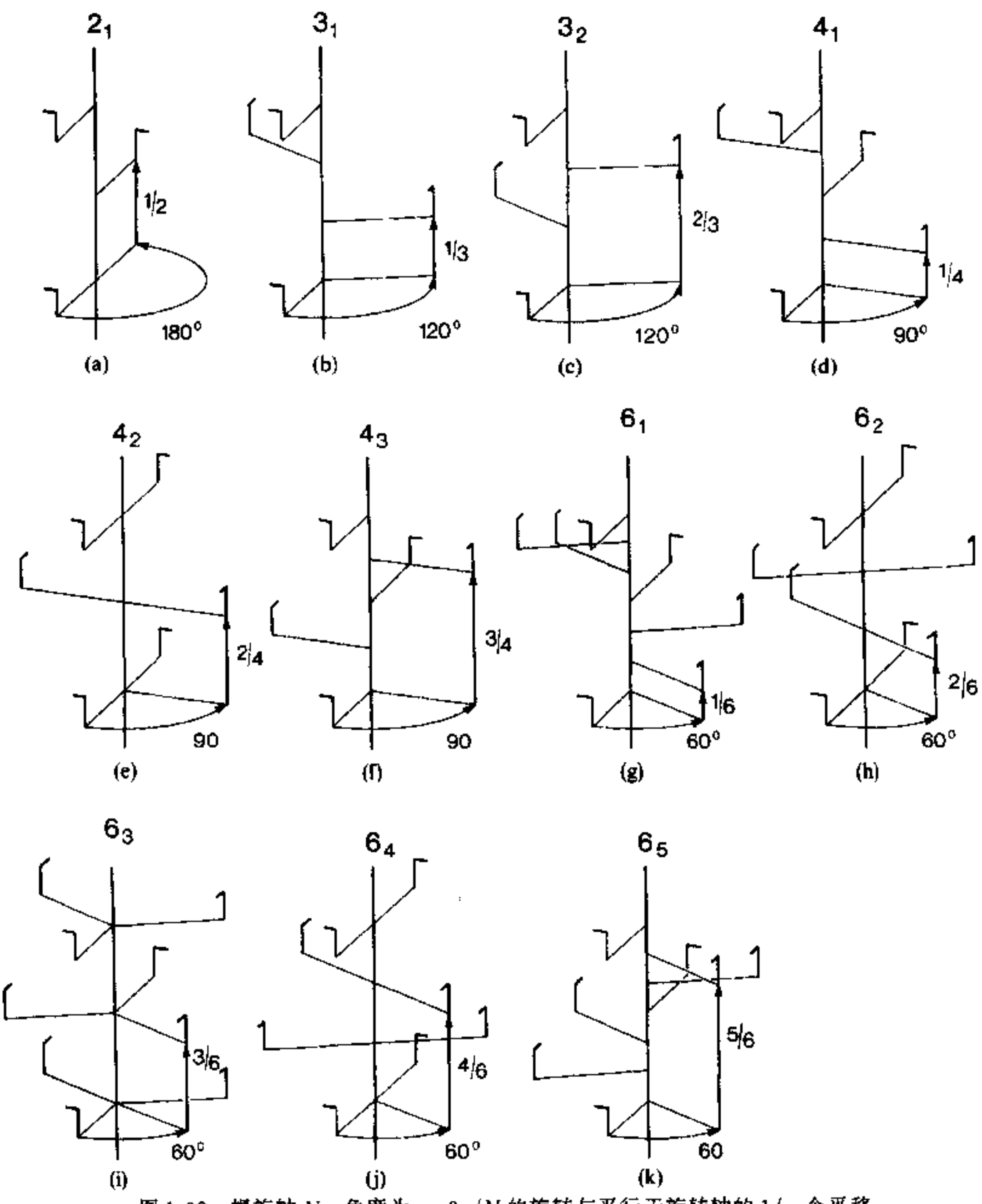


图 1-32 螺旋轴 N_m：角度为 $\varphi=2\pi/N$ 的旋转与平行于旋转轴的 $1/m$ 个平移周期结合。当 $m<N/2$ 时，螺旋轴是右手螺旋；而当 $m>N/2$，是左手螺旋。11 个不同的螺旋轴用它们对一个客体的作用来说明

点转变到另一个阵点的位置上，完整的平移必须等于整数倍点阵平移，因而有

$$Nt' = mt, \qquad m = 0,1,2\cdots \tag{1-74}$$

当 $m=0$ 时，螺旋轴变为纯旋转轴；当 $N=1$ 而 $m\neq 0$ 时，导致一个纯平移。$m>N$ 的情况可以写为

$$Nt' = nNt + m't \tag{1-75}$$

这里，$m'<N$。因而，可以推导出 11 种不同的晶体学螺旋轴 N_m：$2_1,3_1,3_2,4_1,4_2,4_3,6_1,6_2,6_3,6_4,6_5$。它们将 $2\pi/N$ 的旋转与平行于轴的周期为 m/N 的平移结合了起来。成对出现的 $3_1,3_2$；$4_1,4_3$，$6_1,6_5$ 和 $6_2,6_4$ 是反映操作（镜面对称），分别表示左手和右手螺旋。螺旋轴是第一类的最一般的操作，正如上面我们已经看到的，平移和旋转可以看成是它的特殊情况，当旋转的部分相同时，称螺旋轴 N_m 和旋转轴 N 是等角的。轴向滑移面结合了镜面反映和平行于这个面的一个位移，还是只有把阵点仍映射为一个阵点的操作是允许的。譬如，阵点 x,y,z 被垂直于 x 轴的镜面反映，再平移一个矢量 t'，移到 $\bar{x},y,z+t'$，下一个反映则到 $x,y,z+2t'$，x,y,z 和 $x,y,z+2t'$ 两点间距必须是整数倍的点阵平移，

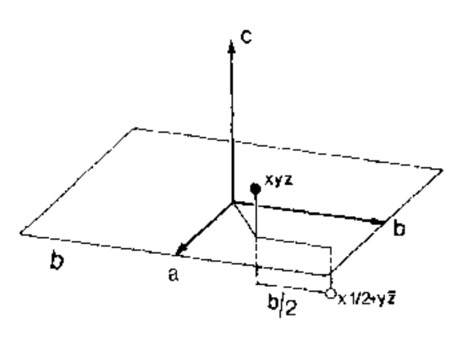


图 1-33　滑移反映面 b 的作用：坐标为 x,y,z 的一个客体（黑点）被垂直于 c 轴的镜面反映，平行于 b 轴平移 $b/2$ 到坐标为 $x,1/2+y,-z$ 点处（空心圈）

$$2t' = mt, \qquad m = 0,1,2\cdots \tag{1-76}$$

因此，滑移分量必须是 $mt/2$。当 $m=0$ 时，滑移面变成简单的反映面（镜面）；$m>1$ 的情况可以归结为 $m=0,1$，根据滑移方向的不同，轴向滑移面 a,b,c 将镜面反映分别与平行于轴 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 的 1/2 平移周期的移动相结合。除了轴向滑移面以外，在正交点阵中还可能有另外两种滑移面，它们是平移分量为 $(1/2)(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$、$(1/2)(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c})$，$(1/2)(\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})$ 的对角滑移面 n 和分别平行于 $(1/4)(\boldsymbol{a}\pm\boldsymbol{b})$，$(1/4)(\boldsymbol{a}\pm\boldsymbol{c})$，$(1/4)(\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})$，$(1/4)(\boldsymbol{a}\pm\boldsymbol{b}\pm\boldsymbol{c})$ 的金刚石滑移面 d，常用的标志对称元素的图形符号列于图 1-34 内。

• p. 38 •

晶体学空间群中出现的不同类型对称操作之间的关系可以用图 1-35 的方式来表示。

用 (3×3) 方矩阵表示操作的旋转部分 $\boldsymbol{R}$ 和用 (3×1) 的列矩阵表示平移部分 $\boldsymbol{t}'$，来表达空间群对称操作，因而，平行于 $\boldsymbol{c}$ 的 N 次螺旋轴 N_m 在正交坐标系中可写为

$$\boldsymbol{R}(N_m) = \begin{pmatrix} \cos(2\pi/N) & -\sin(2\pi/N) & 0 \\ \sin(2\pi/N) & \cos(2\pi/N) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{t}'(N_m) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ m/N \end{pmatrix} \tag{1-77}$$

一般来说，根据下式将点 $\boldsymbol{r}$ 转变到 $\boldsymbol{r}'$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \boldsymbol{R} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \boldsymbol{t}' \tag{1-78}$$

• p. 39 •

如果晶体结构（电子密度分布函数）$\rho(\boldsymbol{r})$ 在所有的对称操作 $g_i=(\boldsymbol{R}_i|\boldsymbol{t}'_i)$ 下不变，则称它有一个特殊的空间群对称

$$\begin{aligned} \rho(\boldsymbol{r}') &= \boldsymbol{R}_i \cdot \rho(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{t}'_i \\ &= \rho[(\boldsymbol{R}_i \cdot \boldsymbol{r}) + \boldsymbol{t}'_i] = \rho(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{1-79}$$

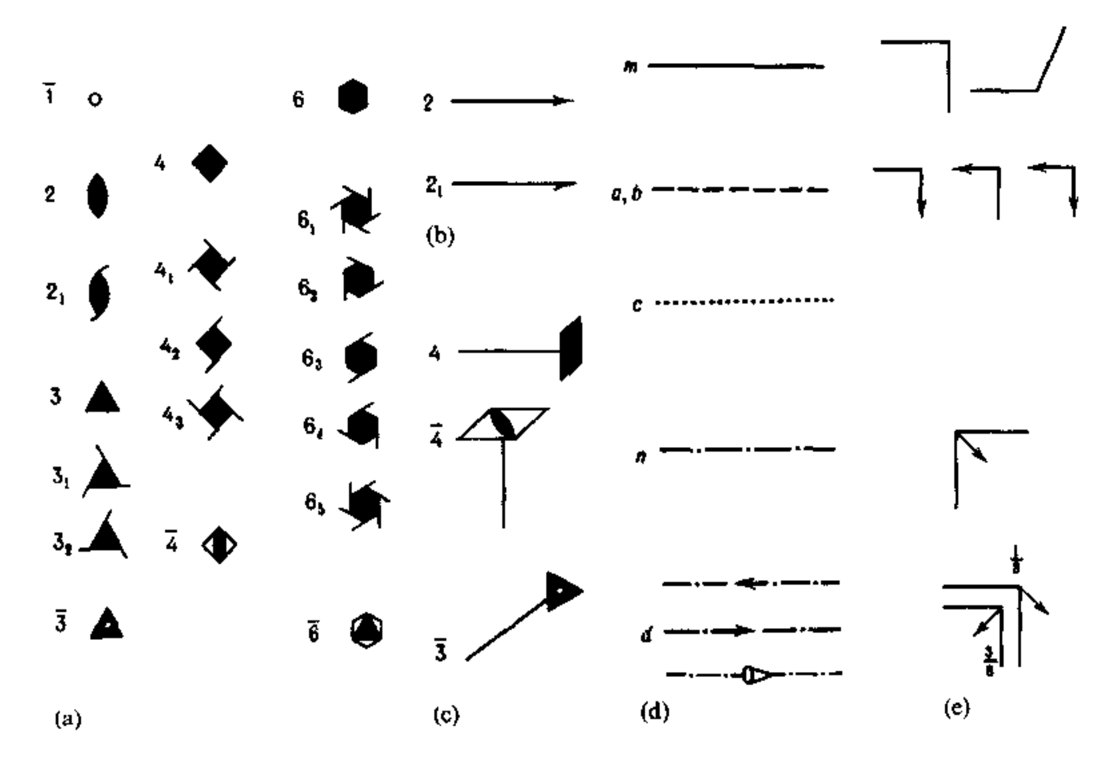


图 1-34　常用对称元素图形符号。对称轴：(a)垂直图面，(b)平行图面和(c)平行或斜交图面；对称平面：(d)垂直图面和(e)平行图面(Vainshtein，1981)

1.5.2　230 种空间群

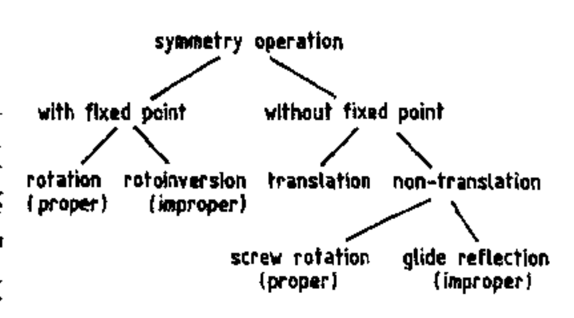


图 1-35　出现在晶体学空间群中的不同类型对称操作之间的关系

空间群涉及到一个给定的点群、Bravais 空间点阵以及这个点群作用在这个点阵上的结果。Bravais 群与适当的点群(对称性必须与阵点对称相容)的乘积得到 73 种点式空间群，这相当于将点群对称元素放在 Bravais 点阵的所有阵点上。从任一点、线、面平移，产生平行于原来点、线、面的无限的点、线、面集合，这意味着，所有的对称元素在每个点阵结点处被再现。除此之外，新的对称元素组合会在点阵结点间中点处产生。例如，开始在所有点阵结点上有一个反演中心，新的反演中心会在连接原中心的连线的中点处产生；因而，如，三斜空间群 $P\bar{1}$有 8 个反演中心，分别在 0,0,0；0,0,1/2；0,1/2,0；1/2,0,0；1/2,1/2,0；1/2,0,1/2；0,1/2,1/2；1/2,1/2,1/2。同样，中心在点阵结点处的两个反映面之间也会产生新的反映面：如，单斜空间群 Pm 在 0,0,0 和 0,0,1/2 处垂直于轴 c 有两个镜面。

• p. 40 •

图 1-36 给出一个例子，空间群 $I\bar{4}2m$ 表示为点群$\bar{4}2m$ 和 Bravais 群 tI 的结合，点群对称元素被放在单胞的所有顶点(所有点阵结点)和体心位置上，派生出的对称元素，如二次螺旋和旋转轴在中间位置出现。一般位置的晶体学轨道总是显示空间群的点群 K 的对称

性是这类点式空间群所特有的性质，点式空间群的对称操作因而由点群操作和 Bravais 群的平移操作组成。在 7 个晶系中 73 种点式空间群的分布为：5×3=15 立方空间群（5 个立方点群结合 3 个 Bravais 群 cP、cI、cF）；12×1+4=16 六角群（多出的 4 个群是由于点对称元素关于属于 Bravais 群的点阵的不同设置而导致的空间群，如 $P\bar{6}m2$ 和 $P\bar{6}2m$）；以及同样考虑下得到的其它晶系的点式空间群：5×1=5 个三角群、7×2+2=16 个四方群、3×4+1=13 个正交群、3×2=6 个单斜群和 2×1=2 个三斜群。因此，空间群操作只有 24 个第一类（纯操作）和 49 个第二类（非纯操作）点对称操作群，分别简称第一类群和第二类群。

157 个非点式(nonsymmorphic)空间群可分为 54 个半点式(hemisymmorphic)和 103 个全非点式(asymmorphic)空间群，所有的半点式群的对称操作群都与第二类点对称操作群同形，在这些群内，最高的位置对称性相当于空间群所属的第二类点群的第二位序对应的第一类点群的子群。例如空间群 $P2/c$ 是半点式空间群，最高位置对称性是 2，它是同形点群 $2/m$（第二类）的子群。

103 个全非点式空间群中有 41 个是第一类群，62 个是第二类群。这 103 个群的最高位置对称性不属于空间群所属的同一晶系，例如正交空间群 $P2_12_12_1$ 中可能的最高位置对称性相应于三斜系的点群 1。

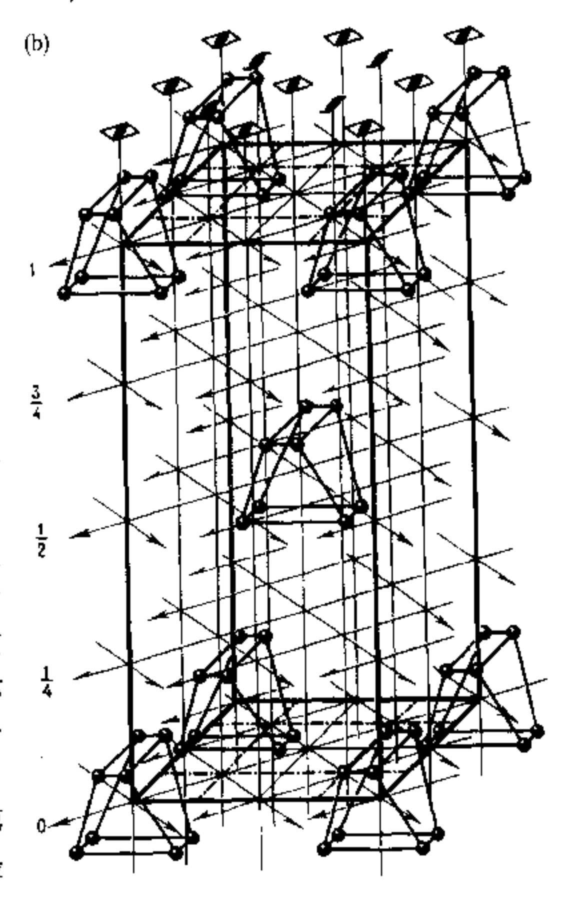


图 1-36 作为点群$\bar{4}2m$ 和 Bravais 群 tI 的乘积，空间群 $I\bar{4}2m$ 的形成。(a)点群$\bar{4}2m$ 和形成等角多角形的规则点系，(b)这个等角多角形和点对称元素在体心四方 Bravais 点阵的所有阵点上重复，在它们之间产生附加的对称元素，二次轴和二次螺旋轴(Vainshtein，1981)

总而言之，有 65 个第一类空间群[Sohncke(1879)推导了它们的操作群]和 165 个由第一和第二位序操作同时组成的第二类空间群。65 个第一类群中有 11 个群有群元素：右手螺旋轴 3_1、4_1、6_1 和 6_2；另外有 11 个有相对应的左手螺旋轴 3_2、4_3、6_5 和 6_4，称这 11 对空间群为对映空间群，它们描述了晶体结构的手形对称性，即，像左右手（手的希腊单词为 $\chi\epsilon\tau\rho$）一样由镜面对称相互联系。

如同点群表示一样，也有两种常用的空间群的简略符号表示。较早的 Schoenflies 符号由同态点群的符号加上从 1 到 n 数目的上标所组成，用 n 来表示属于同一点群的第 n 个

空间群。国际符号或 Hermann-Mauguin 符号的第一位符列出 Bravais 点阵类型 P,A,B,C,I,F,R,然后根据对称元素相对于晶体学轴的位置列出它们的符号。例如,$P2/m$(2 在 m 上)表示单斜初基点阵具有垂直于镜面的二次旋转轴,对于这个二次轴通常有两种不同的设置:第一种,二次轴平行于 $\boldsymbol{c}(\gamma\neq 90°)$轴;第二种,二次轴平行于 $\boldsymbol{b}(\beta\neq 90°)$轴。如同对所有其它中心对称空间群一样,对于三斜空间群唯一的限制是对称中心定义了单胞的原点。对称性最高的点规定了非中心对称空间群坐标系的原点。例如对于空间群 $I\bar{4}2m$,对称性最高的点相应于$\bar{4}$次旋转反演轴(两个 2 次轴与它垂直)和两个正交反映面的交点,这个点的位置对称性是$\bar{4}2m$。在其它情况下,对称元素的阶即是在 1.4.3 节中所讨论的有关点群的阶,230 个空间群根据它们所属的 7 个晶系 32 个晶类(有相同的旋转矩阵部分 **R** 的所有的空间群属于同一晶类)排列归纳,完整地在表 1-6 中给出,表中指出了表示点阵点群对称性的全对称点群(全晶形)。

1.5.3 Wyckoff 位置和位置对称

晶体结构的每个原子都可以被选定为具有给定位置对称性的特定的 Wyckoff 位置,单胞内一点的位置对称群是无平移的空间群的子群。Wyckoff 位置(点位置)由各自有着特殊位置对称性的所有点组成。例如,在空间群 Pm 中处于两个反映面之一上的所有点都有位置对称性 m,因而,在这个空间群中,显示不同的位置对称性的三组点相应于三个 Wyckoff 位置 a,b,c。a 有位置对称性 m,坐标为 $x,y,0$(反映面垂直于 c,中心在 $z=0$ 处),重复数为 1;Wyckoff 位置 b 的位置对称性是 m,坐标为 $x,y,1/2$(第二个平行反映面中心在 $z=1/2$ 处),重复数为 1;一般 Wyckoff 位置的代表是 c,位置对称性是 1,坐标为 x,y,z 和 $x,y,\bar{z}$,重复数为 2。

一般,Wyckoff 位置用字母 $a,b,c\cdots\cdots$,表示,按对称性高低依次编号,对称性最高的位置用字母 a 表示,一直到第 n 个位置——一般位置——赋予它第 n 个字母。重复数是位置对称点群 K 的阶 k 和每个单胞阵点的个数(1,2,3,4)的乘积,而后者取决于 Bravais 点阵类型(P,C,R,F)。

1.5.4 晶体学轨道和点阵丛

对称地等价于一个特定点的所有点的集合被称为晶体学轨道(点组态,相同点集合),它是通过空间群在坐标为 x,y,z 的点上的作用而得到的等价点的完整集合,让我们推导空间群 $P\bar{4}$中一般 Wyckoff 位置的晶体学轨道。群的旋转部分(见表 1-2)的作用使得坐标 $x_1,y_1,z_1=x,y,z$ 转变到

$$(x_2\ y_2\ z_2)=(x\ y\ z)\cdot\begin{pmatrix}0&1&0\\ \bar{1}&0&0\\ 0&0&\bar{1}\end{pmatrix}=(\bar{y}\ x\ \bar{z}) \tag{1-80}$$

$$(x_3,\ y_3,\ z_3)=(\bar{y}\ x\ \bar{z})\cdot\begin{pmatrix}0&1&0\\ \bar{1}&0&0\\ 0&0&\bar{1}\end{pmatrix}=(\bar{x}\ \bar{y}\ z) \tag{1-81}$$

表 1.6　230 个晶体学空间群*

空间群序号	Schoenflies 符号	全 Herrmann-Mauguin 符号	空间群序号	Schoenflies 符号	全 Herrmann-Mauguin 符号
三斜系			点群 $mm2$		
点群 1			38	C_{2v}^{14}	$Amm2$
1	C_1^1	$P1$	39	C_{2v}^{15}	$Abm2$
点群 $\bar{1}$(holohedry)			40	C_{2v}^{16}	$Ama2$
2	C_i^1	$P\bar{1}$	41	C_{2v}^{17}	$Aba2$
单斜系		[100],[010],[001]	42	C_{2v}^{18}	$Fmm2$
点群 2			43	C_{2v}^{19}	$Fdd2$
3	C_2^1	$P121$	44	C_{2v}^{20}	$Imm2$
4	C_2^2	$P12_11$	45	C_{2v}^{21}	$Iba2$
5	C_2^3	$C121$	46	C_{2v}^{22}	$Ima2$
点群 m			点群 $2/m2/m2/m$(holohedry)		
6	C_s^1	$P1m1$	47	D_{2h}^1	$P2/m2/m2/m$
7	C_s^2	$P1c1$	48	D_{2h}^2	$P2/n2/n2/n$
8	C_s^3	$C1m1$	49	D_{2h}^3	$P2/c2/c2/m$
9	C_s^4	$C1c1$	50	D_{2h}^4	$P2/b2/a2/n$
点群 $2/m$ (holohedry)			51	D_{2h}^5	$P2_1/m2/m2/a$
10	C_{2h}^1	$P12/m1$	52	D_{2h}^6	$P2/n2_1/n2/a$
11	C_{2h}^2	$P12_1/m1$	53	D_{2h}^7	$P2/m2/n2_1/a$
12	C_{2h}^3	$C12/m1$	54	D_{2h}^8	$P2_1/c2/c2/a$
13	C_{2h}^4	$P12/c1$	55	D_{2h}^9	$P2_1/b2_1/a2/m$
14	C_{2h}^5	$P12_1/c1$	56	D_{2h}^{10}	$P2_1/c2_1/c2/n$
15	C_{2h}^6	$C12/c1$	57	D_{2h}^{11}	$P2/b2_1/c2_1/m$
正交系		[100],[010],[001]	58	D_{2h}^{12}	$P2_1/n2_1/n2/m$
点群 222			59	D_{2h}^{13}	$P2_1/m2_1/m2/n$
16	D_2^1	$P222$	60	D_{2h}^{14}	$P2_1/b2/c2_1/n$
17	D_2^2	$P222_1$	61	D_{2h}^{15}	$P2_1/b2_1/c2_1/a$
18	D_2^3	$P2_12_12$	62	D_{2h}^{16}	$P2_1/n2_1/m2_1/a$
19	D_2^4	$P2_12_12_1$	63	D_{2h}^{17}	$C2/m2/c2_1/m$
20	D_2^5	$C222_1$	64	D_{2h}^{18}	$C2/m2/c2_1/a$
21	D_2^6	$C222$	65	D_{2h}^{19}	$C2/m2/m2/m$
22	D_2^7	$F222$	66	D_{2h}^{20}	$C2/c2/c2/m$
23	D_2^8	$I222$	67	D_{2h}^{21}	$C2/m2/m2/a$
24	D_2^9	$I2_12_12_1$	68	D_{2h}^{22}	$C2/c2/c2/a$
点群 $mm2$			69	D_{2h}^{23}	$F2/m2/m2/m$
25	C_{2v}^1	$Pmm2$	70	D_{2h}^{24}	$F2/d2/d2/d$
26	C_{2v}^2	$Pmc2_1$	71	D_{2h}^{25}	$I2/m2/m2/m$
27	C_{2v}^3	$Pcc2$	72	D_{2h}^{26}	$I2/b2/a2/m$
28	C_{2v}^4	$Pma2$	73	D_{2h}^{27}	$I2_1/b2_1/c2_1/a$
29	C_{2v}^5	$Pca2_1$	74	D_{2h}^{28}	$I2_1/m2_1/m2_1/a$
30	C_{2v}^6	$Pnc2$	**四方系**		[001],[100],[1$\bar{1}$0]
31	C_{2v}^7	$Pmn2_1$	点群 4		
32	C_{2v}^8	$Pba2$	75	C_4^1	$P4$
33	C_{2v}^9	$Pna2_1$	76	C_4^2	$P4_1$
34	C_{2v}^{10}	$Pnn2$	77	C_4^3	$P4_2$
35	C_{2v}^{11}	$Cmm2$	78	C_4^4	$P4_3$
36	C_{2v}^{12}	$Cmc2_1$	79	C_4^5	$I4$
37	C_{2v}^{13}	$Ccc2$	80	C_4^6	$I4_1$

续表 1-6

空间群序号	Schoenflies 符号	全 Herrmann-Mauguin 符号	空间群序号	Schoenflies 符号	全 Herrmann-Mauguin 符号
点群 $\bar{4}$			点群 $4/m2/m2/m$(holohedry)		
81	S_4^1	$P\bar{4}$	123	D_{4h}^1	$P4/m2/m2/m$
82	S_4^2	$I\bar{4}$	124	D_{4h}^2	$P4/m2/c2/c$
点群 $4/m$			125	D_{4h}^3	$P4/n2/b2/m$
83	S_{4h}^1	$P4/m$	126	D_{4h}^4	$P4/n2/n2/c$
84	S_{4h}^2	$P4_2/m$	127	D_{4h}^5	$P4/m2_1/b2/m$
85	S_{4h}^3	$P4/n$	128	D_{4h}^6	$P4/m2_1/n2/c$
86	S_{4h}^4	$P4_2/n$	129	D_{4h}^7	$P4/n2_1/m2/m$
87	S_{4h}^5	$I4/m$	130	D_{4h}^8	$P4/n2_1/c2/c$
88	S_{4h}^6	$I4_1/a$	131	D_{4h}^9	$P4_2/m2/m2/c$
点群 422			132	D_{4h}^{10}	$P4_2/m2/c2/m$
89	D_4^1	$P422$	133	D_{4h}^{11}	$P4_2/n2/b2/c$
90	D_4^2	$P42_12$	134	D_{4h}^{12}	$P4_2/n2/n2/m$
91	D_4^3	$P4_122$[b]	135	D_{4h}^{13}	$P4_2/m2_1/b2/c$
92	D_4^4	$P4_12_12$[b]	136	D_{4h}^{14}	$P4_2/m2_1/n2/m$
93	D_4^5	$P4_222$	137	D_{4h}^{15}	$P4_2/n2_1/m2/c$
94	D_4^6	$P4_22_12$	138	D_{4h}^{16}	$P4_2/n2_1/c2/m$
95	D_4^7	$P4_322$	139	D_{4h}^{17}	$I4/m2/m2/m$
96	D_4^8	$P4_32_12$	140	D_{4h}^{18}	$I4/m2/c2/m$
97	D_4^9	$I422$	141	D_{4h}^{19}	$I4_1/a2/m2/d$
98	D_4^{10}	$I4_122$	142	D_{4h}^{20}	$I4_1/a2/c2/d$
点群 $4mm$			三角系		[001],[100],[1$\bar{1}$0]
99	C_{4v}^1	$P4mm$	点群 3		
100	C_{4v}^2	$P4bm$	143	C_3^1	$P3$
101	C_{4v}^3	$P4_2cm$	144	C_3^2	$P3_1$[b]
102	C_{4v}^4	$P4_2nm$	145	C_3^3	$P3_2$
103	C_{4v}^5	$P4cc$	146	C_3^4	$R3$
104	C_{4v}^6	$P4nc$	点群 $\bar{3}$		
105	C_{4v}^7	$P4_2mc$	147	C_{3i}^1	$P\bar{3}$
106	C_{4v}^8	$P4_2bc$	148	C_{3i}^2	$R\bar{3}$
107	C_{4v}^9	$I4mm$	点群 32		
108	C_{4v}^{10}	$I4cm$	149	D_3^1	$P312$
109	C_{4v}^{11}	$I4_1md$	150	D_3^2	$P321$
110	C_{4v}^{12}	$I4_1cd$	151	D_3^3	$P3_112$[b]
点群 $\bar{4}2m$			152	D_3^4	$P3_121$[b]
111	D_{2d}^1	$P\bar{4}2m$	153	D_3^5	$P3_212$
112	D_{2d}^2	$P\bar{4}2c$	154	D_3^6	$P3_221$
113	D_{2d}^3	$P\bar{4}2_1m$	155	D_3^7	$R32$
114	D_{2d}^4	$P\bar{4}2_1c$	点群 $3m$		
115	D_{2d}^5	$P\bar{4}m2$	156	C_{3v}^1	$P3m1$
116	D_{2d}^6	$P\bar{4}c2$	157	C_{3v}^2	$P31m$
117	D_{2d}^7	$P\bar{4}b2$	158	C_{3v}^3	$P3c1$
118	D_{2d}^8	$P\bar{4}n2$	159	C_{3v}^4	$P31c$
119	D_{2d}^9	$I\bar{4}m2$	160	C_{3v}^5	$R3m$
120	D_{2d}^{10}	$I\bar{4}c2$	161	C_{3v}^6	$R3c$
121	D_{2d}^{11}	$I\bar{4}2m$			
122	D_{2d}^{12}	$I\bar{4}2d$			

续表 1-6

空间群序号	Schoenflies 符号	全 Herrmann-Mauguin 符号	空间群序号	Schoenflies 符号	全 Herrmann-Mauguin 符号
点群 $\bar{3}2/m$(holohedry)			**立方系**		[100],[111],[1$\bar{1}$0]
162	D_{3d}^1	$P\bar{3}12/m$	点群 23		
163	D_{3d}^2	$P\bar{3}12/c$	195	T^1	$P23$
164	D_{3d}^3	$P\bar{3}2/m1$	196	T^2	$F23$
165	D_{3d}^4	$P\bar{3}2/c1$	197	T^3	$I23$
166	D_{3d}^5	$R\bar{3}2/m$	198	T^4	$P2_13$
167	D_{3d}^6	$R\bar{3}2/c$	199	T^5	$I2_13$
六角系		[001],[100],[1$\bar{1}$0]	点群 $2/m\bar{3}$		
点群 6			200	T_h^1	$P2/m\bar{3}$
168	D_6^1	$P6$	201	T_h^2	$P2/n\bar{3}$
169	D_6^2	$P6_1$	202	T_h^3	$F2/m\bar{3}$
170	D_6^3	$P6_5$	203	T_h^4	$F2/d\bar{3}$
171	D_6^4	$P6_2$	204	T_h^5	$I2/m\bar{3}$
172	D_6^5	$P6_4$	205	T_h^6	$P2_1/a\bar{3}$
173	D_6^6	$P6_3$	206	T_h^7	$I2_1/a\bar{3}$
点群 $\bar{6}$			点群 432		
174	C_{3h}^1	$P\bar{6}$	207	O^1	$P432$
点群 $6/m$			208	O^2	$p4_232$
175	C_{6h}^1	$P6/m$	209	O^3	$F432$
176	C_{6h}^2	$P6_3/m$	210	O^4	$F4_132$
点群 622			211	O^5	$I432$
177	D_6^1	$P622$	212	O^6	$P4_332^b$
178	D_6^2	$P6_122^b$	213	O^7	$P4_132$
179	D_6^3	$P6_522$	214	O^8	$I4_132$
180	D_6^4	$P6_222^b$	点群 $\bar{4}3m$		
181	D_6^5	$P6_422$	215	T_d^1	$P\bar{4}3m$
182	D_6^6	$P6_322$	216	T_d^2	$F\bar{4}3m$
点群 $6mm$			217	T_d^3	$I\bar{4}3m$
183	C_{6v}^1	$P6mm$	218	T_d^4	$P\bar{4}3n$
184	C_{6v}^2	$P6cc$	219	T_d^5	$F\bar{4}3c$
185	C_{6v}^3	$P6_3cm$	220	T_d^6	$I\bar{4}3d$
186	C_{6v}^4	$P6_3mc$	点群 $4/m32/m$(holohedry)		
点群 $\bar{6}2m$			221	O_h^1	$P4/m\bar{3}2/m$
187	D_{3h}^1	$P\bar{6}m2$	222	O_h^2	$P4/n\bar{3}2/n$
188	D_{3h}^2	$P\bar{6}c2$	223	O_h^3	$P4_2/m\bar{3}2/n$
189	D_{3h}^3	$P\bar{6}2m$	224	O_h^4	$P4_2/n\bar{3}2/m$
190	D_{3h}^4	$P\bar{6}2c$	225	O_h^5	$F4/m\bar{3}2/m$
点群 $6/m2/m2/m$(holohedry)			226	O_h^6	$F4/m\bar{3}2/c$
191	D_{6h}^1	$P6/m2/m2/m$	227	O_h^7	$F4_1/d\bar{3}2/m$
192	D_{6h}^2	$P6/m2/c2/c$	228	O_h^8	$F4_1/d\bar{3}2/c$
193	D_{6h}^3	$P6_3/m2/c2/m$	229	O_h^9	$I4/m\bar{3}2/m$
194	D_{6h}^4	$P6_3/m2/m2/c$	230	O_h^{10}	$I4_1/a\bar{3}2/d$

* 根据七个晶系，再根据 32 个点群将空间群排列成组和子组，除了指明晶系之外 Hermann-Mauguin 符号表征是关于括号中给定的方向依次给出；b11 对对映空间群。

$$(x_4\ y_4\ z_4) = (\bar{x}\ \bar{y}\ z)\cdot\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ \bar{1} & 0 & 0\\ 0 & 0 & \bar{1}\end{pmatrix} = (y\ \bar{x}\ \bar{z}) \tag{1-82}$$

· p.45 ·

这四个对称等价点相当于四面体的顶点；然后施加空间群的平移部分，得到中心在点阵结点上、该四面体点形的一个无限点阵列——在空间群 $P\bar{4}$ 中一般位置上的点的轨道。如果阵点被一个原子占据，则由空间群对称性再现的整套原子相应于晶体学轨道。

空间群的轨道被类似地规定为在点对称群情况中的点形，每个晶体学轨道都属于有给定重复数(对于化学成分重要)的特殊的 Wyckoff 位置，有无穷多个不同的晶体学轨道，每个对应于一个不同的 x,y,z 值、属于一个 Wyckoff 位置。

点阵丛表示在其可出现的所有的空间群中，一种 Wyckoff 位置类型内可以产生的所有晶体学轨道的集合。230 个空间群的 1731 个 Wyckoff 位置可以被归纳为 402 个不同的三维点阵丛。点阵丛的概念对于比较属于不同空间群类型的晶体结构可能有用，但是不同的空间群类型的晶体结构包括有，譬如，形成相同对称性的配位多面体的原子的子集合。正如相同的晶形可以出现在不同的点群中一样，例如、四面体锥的生成点群分别是 4 和 $4mm$；相同的点阵丛类型可以出现在不同的空间群中，例如，立方初基点阵丛可以分别在 Wyckoff 位置 $Pm\bar{3}m1a$、b，$Fm\bar{3}m8c$ 和 $Ia\bar{3}8a$、b 处产生(Fischer and Koch，1989)。

1.5.5 空间群的子群与超群

群与子群和群与超群的关系对于讨论和理解相变中出现的结构变化可能是很重要的。必须区分空间群的 t 子群(同平移，translationengleichen)和 k 子群(同晶类，klassengleichen)。

在第一种情况中，所有的平移组合都保留，仅点群的阶下降；在后一种情况中，空间群的点群保持不变，而失去了平移序。每个空间群都有有限数目的最大 t 子群和无限多个最大 k 子群，作为一个例子，图 1-37 中给出了空间群 $I\bar{4}m2$ 的群与子群关系图。

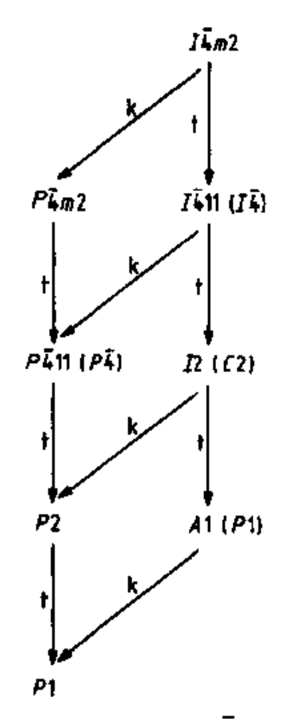


图 1-37 空间群 $I\bar{4}m2$ 的群与子群关系的图示

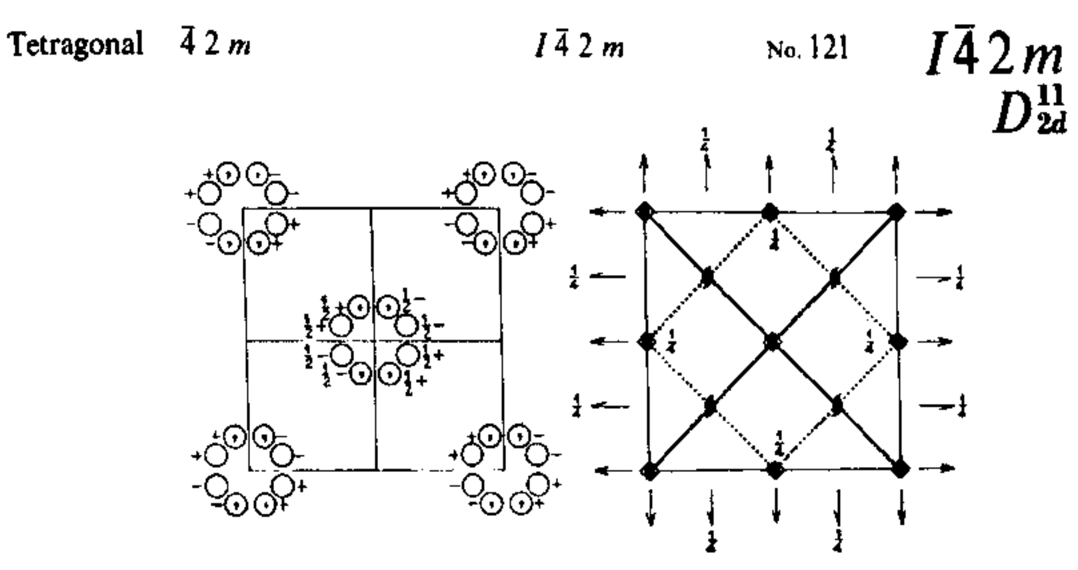
· p.46 ·

1.5.6 《国际晶体学表》中空间群对称的表示

下面，以四方群 $I\bar{4}2m$ 为例(图 1-38)，讨论在晶体学工作者的标准工作——《国际晶体学表》(Hahn，1989；Henry 和 Lonsdale，1965)中，空间群的表示。表中最上面一行给出晶系类型：四方；空间群所属的点群符号 $\bar{4}2m$；Hermann-Mauguin 或国际空间群完整符号 $I\bar{4}2m$，在我们的情况中，它与右边给出的 Hermann-Mauguin 符号缩写相同。下面列出的 Schoenflies 符号 D_{2d}^{11} 表示这是属于双面点群 D_{2d} 的第 11 号空间群，在《国际晶体学表》中这个空间群的序号是 121。

下面两张图表示了一个单胞沿 c 轴的投影，左图说明空间群对于一般位置上的点的作用；右图则表示对称元素的分布。正如左图所示，对称等价点形成了中心在 0,0,0 和 1/2,1/2,1/2的等角多边形，最高对称性是 $\bar{4}2m$，这个位置对称性同时是等角多边形的对称性。所有这些中心在等价点阵位置上的等角

Tetragonal $\bar{4}2m$ | $I\bar{4}2m$ | No. 121 | $I\bar{4}2m$ D_{2d}^{11}



Origin at $\bar{4}2m$

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions $(0,0,0;\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$	Conditions limiting possible reflections
				General:
16	*j*	1	$x,y,z;\ \bar{x},\bar{y},z;\ \bar{x},y,\bar{z};\ x,\bar{y},\bar{z};$ $\bar{y},x,\bar{z};\ y,\bar{x},\bar{z};\ y,x,z;\ \bar{y},\bar{x},z.$	hkl: $h+k+l=2n$; $0kl$: $(k+l=2n)$; hhl: $(l=2n)$; $h00$: $(h=2n)$; $hh0$: No conditions
				Special: as above, plus
8	*i*	*m*	$x,x,z;\ \bar{x},\bar{x},z;\ x,\bar{x},\bar{z};\ \bar{x},x,\bar{z}.$	no extra conditions
8	*h*	2	$0,\frac{1}{2},z;\ 0,\frac{1}{2},\bar{z};\ \frac{1}{2},0,z;\ \frac{1}{2},0,\bar{z}.$	hkl: $l=2n$; $(h+k=2n)$
8	*g*	2	$x,0,\frac{1}{4};\ \bar{x},0,\frac{1}{4};\ 0,x,\frac{1}{4};\ 0,\bar{x},\frac{1}{4}.$	no extra conditions
8	*f*	2	$x,0,0;\ \bar{x},0,0;\ 0,x,0;\ 0,\bar{x},0.$	
4	*e*	*mm*	$0,0,z;\ 0,0,\bar{z}.$	
4	*d*	$\bar{4}$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{4};\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{4}.$	hkl: $l=2n$; $(h+k=2n)$
4	*c*	222	$0,\frac{1}{2},0;\ \frac{1}{2},0,0.$	
2	*b*	$\bar{4}2m$	$0,0,\frac{1}{2}.$	no extra conditions
2	*a*	$\bar{4}2m$	$0,0,0.$	

图 1-38 《国际晶体学表》中空间群 $I\bar{4}2m$ 的表示。最上面一行：晶系、点群，完整 Hermann-Mauguin 符号，空间群号码，缩写符号，Schoenflies 符号；左图：一般位置点轨道，右图：对称元素集合；图下方指出单胞的原点，其它信息在每列的标题中都已指明(Henry 和 Lonsdale，1965)

多边形的集合称为一般 Wyckoff 位置 j 的轨道。一般位置的重复数是 16，这是由点群 $\bar{4}2m$ 的阶 $k=8$ 乘上每个单胞的中心平移的个数，这里等于 2，而得到的。用圆圈代表对称等价点，用+、—表示点在图面的上、下方，反映操作联系的点用逗号来标明。

右图说明了对称元素在一个单胞中的分布。平行于 c 轴的旋转反演轴 $\bar{4}$ 占据了单胞的角落、对角反映面（粗线）的交截线以及对角 c 滑移面（虚线）的交截线位置、二次螺旋轴 2_1（用半箭头表示）沿着反映面与滑移面的交截线产生，垂直于 c 轴的二次螺旋轴在高度 $z=1/4$、$3/4$ 处出现，垂直于 c 轴的二次旋转轴（用全箭头表示），出现在高度为 $z=0$、$1/2$ 位置处。

这个非中心对称空间群的单胞原点选择在有着最高对称性 $\bar{4}2m$ 的阵点位置。接下来给出 Wyckoff 位置，它代表单胞（点阵）内所有的有相同位置对称性的位置。第一 Wyckoff 位置总是有着位置对称性 1，即一般位置；在本例中，用符号 j 表示，重复数为 16。在一个单胞内，由空间群的作用产生的 16 个对称等价点集合的坐标由旋转部分的 8 个分量分别加上平移(0,0,0)和(1/2,1/2,1/2)组成。

存在有几种具有相同的位置对称性的 Wyckoff 位置，如本例的 f,g,h，它们的位置对称性是 2。这些 Wyckoff 位置组成 Wyckoff 集合，属于相同的点阵丛（在同一晶族的任一空间群中，有位置对称性 2 的各个 Wyckoff 位置都属于相同的点阵丛）。分别用空间群符号，以图解形式或以等价点位置给出的信息是等价的。它们是空间群 $I\bar{4}2m$ 的有区别但又是等价的表达。图中右边的一列给出的反射条件涉及 X 射线衍射强度的消光条件，它们是由具有平移分量的对称元素引起的，对于推导形态学最重要晶形也是非常有价值的（见 1.2.6 节）。

• p. 47 •

1.6 准　　晶

• p. 48 •

“晶体的基本性质就是它的三维周期……”这句话，或类似的表达在大多数晶体学教科书中都可以找到。然而，随着衍射花样显示二十面体对称性的 Al-Mn 激冷相的发现（Shechtman 等 1984），晶体学家持之一生的见解不得不改变了。由晶体平移有序而导致不允许存在五次对称的定论必须放弃，当然，在三维空间中，五次旋转与平移对称不相容仍是事实，衍射花样的非晶体学对称对应于一种没有平移周期性的新型晶体结构。Levine 和 Steinhardt(1986)将这种新相命名为准晶(quasicrystal)，这是因为其衍射花样显示了某种已知从所谓准周期拼砌(tiling)，比如著名 Penrose 拼砌[Penrose(1974)，(1979)；Gardner(1977)]得到的对称性。近

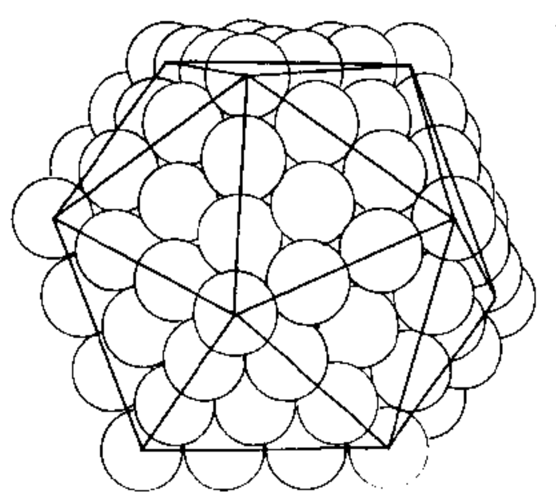


图 1-39　球堆积到第三壳层的二十面配位多面体(Mackay,1962)

年来，许多二元和三元金属间化合物系统都制备出来了不少新的准晶相，它们具有二十面体、八次、十次或十二次衍射对称性。研究发现，这些系统往往存在有强烈形成五角和二十面配位多面体（图 1-39）倾向的晶相。大多数准晶相是亚稳的，只能用快速凝固（大约 $10^4-10^6\ Ks^{-1}$）的方法获得。然而近年来，已发现了十余种稳定的二十面体和十次准晶相，述评请见 Steurer(1990)。

1.6.1 形态学

与常规晶体相类似，准晶的外部形状也反映了内部结构。在平衡条件下生长的二十面体准晶的外表面是由可用六个整数指数(h_1,h_2,h_3,h_4,h_5,h_6)标出的平面构成的；而对于十次相，用五个指数(h_1,h_2,h_3,h_4,h_5)标定就已足够了。当然，也可以用三维坐标来标定这些面，但面指数(h_1,h_2,h_3)则是无理数。遵循对常规晶体找到的形态学重要性的同一原则：有最短的法线矢量 $\boldsymbol{H}$ 长度的面对应于最大的面间距，从而面上有最高阵点密度，显示最高出现频率；对于二十面体相，Janssen，Janner 和 Bennema(1989)导出了最重要的晶形{110000}相应于菱面三十面体（图 1-40）。稳定的 Al-Cu-Li 二十面体相是其代表（图 1-41）。另一个重要晶形是{100000}正五角十二面体，Al-Cu-Fe 和 Ga-Mg-Zn 二十面体以这种晶形晶化（图 1-42）。Al-Ni-Co 和 Al-Cu-Co 十次相则显示相应于{10000}晶形的十次棱柱形态（图 1-43）。

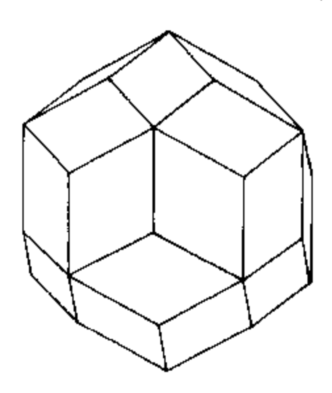


图 1-40 具有二十面体点对称性的三十面体



图 1-41 具有三十面体形状的二十面体 Al_6、Li_3Cu准晶单晶（Kortan 等 1989）

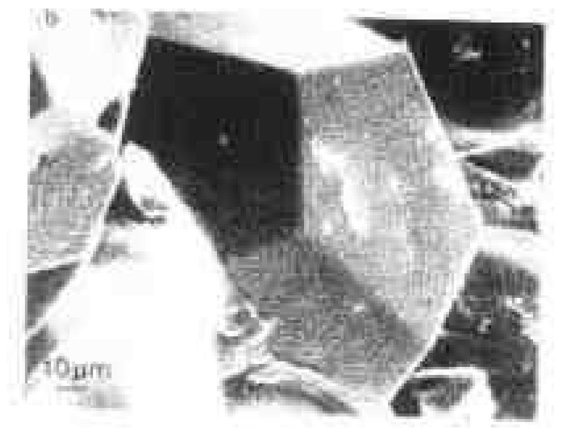


图 1-42 有正五角十二面体形态的二十面体 $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ 准晶单晶（Tsai 等，1987）

1.6.2 准周期拼砌

· p. 50 ·

有无限多种方式周期地或非周期地拼砌一个二维平面或一个三维空间，众所周知，用正三角形、正方或正六边形可做平面的周期拼砌，同样众所周知的是，仅用正五边形来拼砌，不能无重叠或无任何间隙地铺满整个平面（图 1-44），Penrose(1974，1979)发现了用两种单胞（风筝和镖，或窄、宽菱形）构造的新型拼砌。图 1-45 给出了另一种可能的单胞类

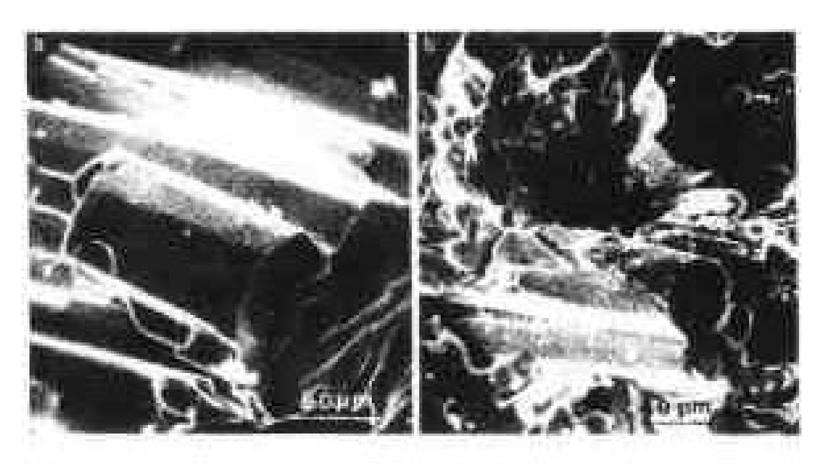


图 1-43 在(a)$Al_{70}Cu_{15}Fe_{15}$和(b) $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$中的十次准晶单晶，二者都有十次棱柱生长形貌(Tsai 等,1989)

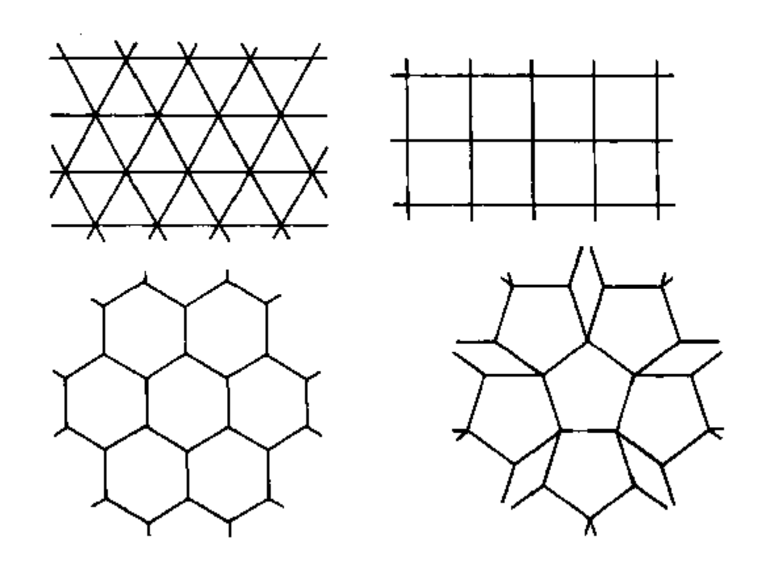


图 1-44 平面的拼砌:用正三角形、正方形和正六边形可铺满整个平面;而仅用正五边形来拼砌,留下了一些间隙

型。观察拼块拼装的特殊匹配规则,得到有如下特点的准周期排列:

(1) 拼砌显示取向有序,即,单位拼块的边全都平行于星形坐标轴(由点对称群作用在点阵基矢上而获得,在我们的情况下是正五角的);

(2) 它们有准周期平移序,即,沿着一个方向看,与该方向垂直的线间距服从准周期函数分布,如 Fibonacci 序。

一个一般的准周期函数可以用有限个函数项给出,如 $f(x)=\cos(x)+\cos(\alpha x)$,$\alpha$ 为任一无理数,取向序约束了准周期平移序[对于五次对称,黄金分割数 $\tau=(\sqrt{5}+1)/2=2\cos(\pi/5)=1.618$ 起着重要作用]。

• p. 51 •

一些准周期拼砌是自相似的:如果把原来的拼块分割成缩小的拼块,边长比为特殊的比例因子,则新的拼砌(缩小的)与原拼砌局域同晶型。这意味着,在一个拼砌中出现的每一个有限位形在另一个拼砌中依然出现,因而,不能彼此区别属于相同局域同晶型的拼砌

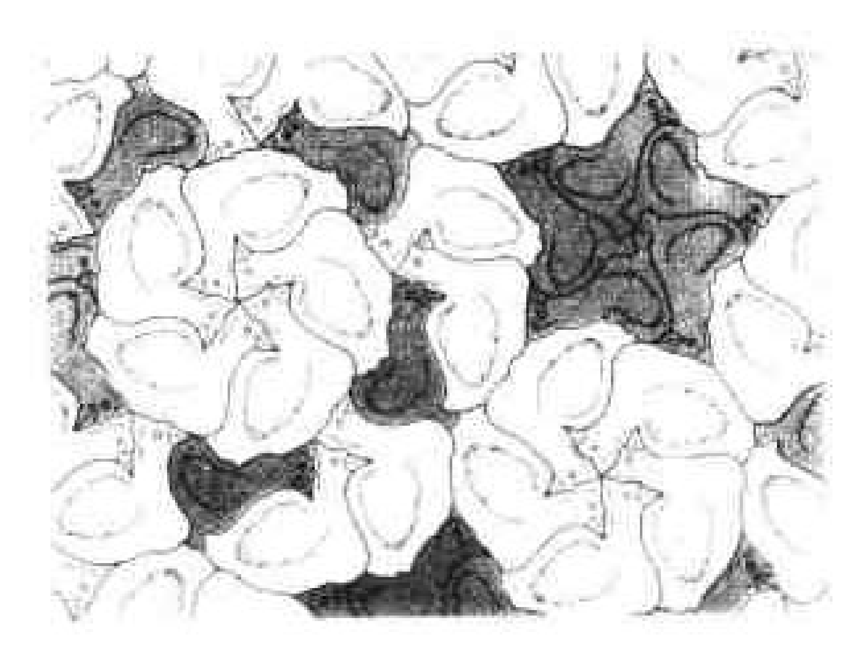


图 1-45　用两种'Penrose 小鸡'作为单胞的准周期拼砌

的自相关函数(patterson)。具有相同取向对称性的拼砌可以用相同的单位拼块构造,这样就会导致无限多个不同的局域同晶型的出现,匹配法则(如何把拼块放在一起)仅存在于一些特殊的拼砌中。已经知道许多种不同的构造准周期拼砌的方法,一些特殊的拼砌可以用匹配法则(膨胀收缩法)构造;一般拼砌可以用投影法、广义对偶法,亦称多重网格法(GDM)或 n 维空间包埋法来获得[Janssen(1986)]。

1.6.2.1　Fibonacci 链

Leonardo 和 Pisano,而最初是 Fibonacci(1170－1240)发现,如果令 $a_1=a_2=1, a_{n+1}=a_{n-1}+a_n$,则可以得到 Fibonacci 数 a_{n+1}/a_n。当 n 趋于无穷大时,比值 a_{n+1}/a_n 趋于黄金分割值 τ。这个递推公式有个更生动的表达,始于一个短间距 S,接着 S 变为长间距 L;继而变为 LS,给出表 1-7 列出的次序,这个替代规律可以用矩阵表示为

表 1-7　相当于由初始间隔 S 逐次收缩得到的 Fibonacci 数的几种序列

表上第一列给出直接加和链上所有 L 和 S 的数目的 Fibonacci 数;第二列用这个链上 L 的总数与 S 的总数的比值给出 τ 的逼近值

Fibonacci 数	τ 的渐近值	Fibonacci 链
1	0/1=0	S
1	1/0=∞	L
2	1/1=1	LS
3	2/1=2	LSL
5	3/2=1.5	$LSLLS$
8	5/3=1.666…	$LSLLSLSL$
13	8/5=1.6	$LSLLSLSLLSLLS$
21	13/8=1.625	$LSLLSLSLLSLLSLSLLSLSL$
·	·	·
·	·	·
·	1.618033…	·

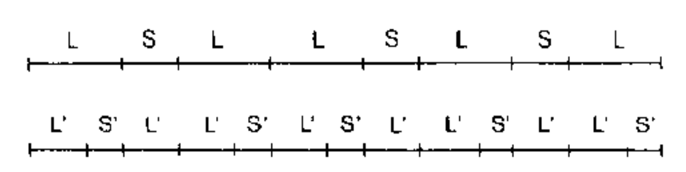


图 1-46 Fibonacci 链：上图给出初始序列；下图是根据替代规律：S 变为 L'，L 变为 $L'S'$，S' 和 L' 比 S 和 L 分别小 τ 倍所做的一维无标度收缩拼砌

• p. 52 •

$$\begin{pmatrix} L \\ S \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L \\ S \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} L+S \\ L \end{pmatrix} \tag{1-83}$$

如果令 S 等于单位长度间隔，L 等于 τ 长度的间隔，则得到一维准周期拼砌（图 1-46），如果替代规律变为

$$\begin{pmatrix} L \\ S \end{pmatrix} \Rightarrow \tau^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L \\ S \end{pmatrix} \Rightarrow \tau^{-1} \begin{pmatrix} L+S \\ L \end{pmatrix} \tag{1-84}$$

则每个替代操作都保存链的绝对长度，这是因为拼砌元 S 和 L 被按比例 $\tau^{-1}=\tau-1$ 缩小，这相当于膨胀收缩操作（元的数目增加，即有元的膨胀；但对应的尺寸变小，即被压缩），膨胀收缩规律可以认为是相似对称操作，这个操作是非等容对称操作（长度和体积都不守恒）。

1.6.2.2 Penrose 拼砌

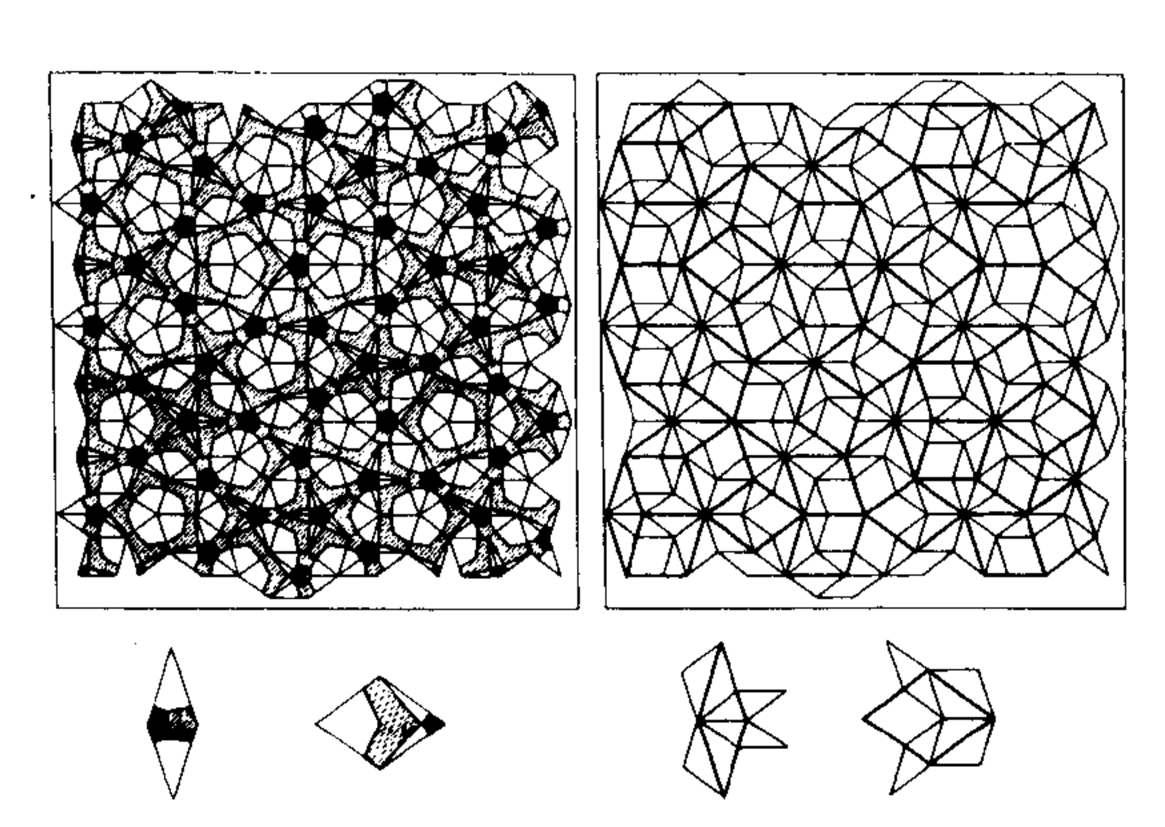


图 1-47 按照匹配法则 只有当拼块上条形装饰穿过边界匹配时拼块才可以边相接而装饰的 Penrose 拼砌（Socolar 和 Steinhardt，1986）

图 1-48 Penrose 拼砌（粗线）的局部；图上还包括有收缩拼砌（细线）。两个单胞（宽、窄菱形）的收缩规则表示在拼砌图下面，收缩单胞的边长缩小了 τ 倍（Socolar 和 Steinhardt，1986）

Penrose 拼砌(Penrose 1974,1979)可以用边长相等、角度分别为 36°和 144°(窄)以及 72°和 108°(宽)的两种菱形,遵照特殊的匹配法则构造出来(图 1-47),Penrose 拼砌有五次取向对称,显示自相似性。用收缩方法,可生成缩小了比例因子 τ^{-1}的一个同态拼砌(图 1-48)。用线元素以一种特殊的方式来装饰 Penrose 拼砌,得到 Amman 准点阵(图 1-49),它相当于相邻线间距服从 Fibonacci 序列的所谓五重格栅(penta-grid)。存在有无限多个具有五次取向对称的一般 Penrose 拼砌,它们属于不同的局域同晶型类、不遵守匹配法则、没有自相似性。在原始的 Penrose 拼砌中,可以区分开 8 种类型的顶点;而一般 Penrose 拼砌则有 36 个不同的顶点。

· p. 53 ·

类似于二维 Penrose 拼砌,可以用两种菱面体单元拼块:边长相等、有着体积比等于 τ 的胖、瘦菱面体,构造出具有二十面体取向对称并填满整个空间的拼砌。无限多个不同的一般三维 Penrose 拼砌中的一个特殊局域同晶型类服从匹配法则,它与收缩算法有一对一的对应关系。

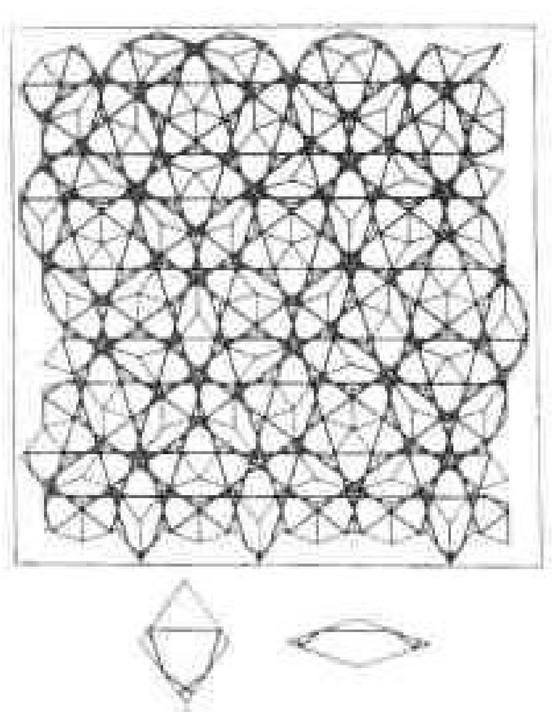


图 1-49 用线元装饰的 Penrose 拼砌,得到五组准周期间隔的平行线,平行线交截而构成 Amman 准点阵(Levine 和 Steinhardt,1986)

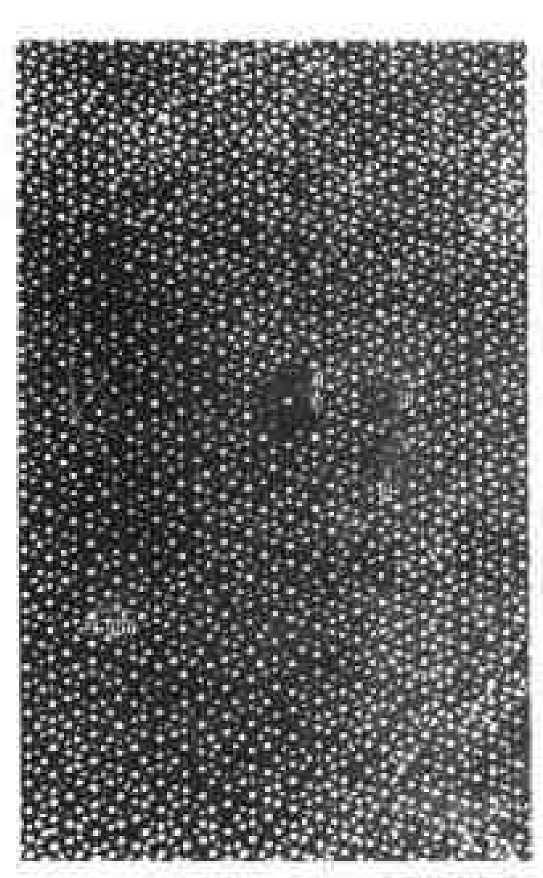
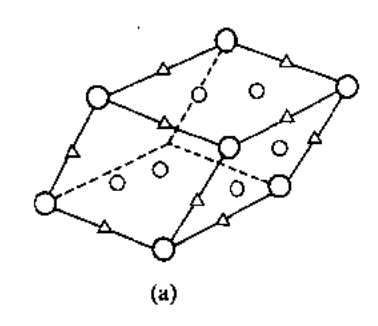


图 1-50 二十面体 $Al_{74}Mn_{20}Si_6$准晶的高分辨透射电子显微像(HRTEM),图上指出了有局域五次对称的结构块(Hiraga 等,1987)

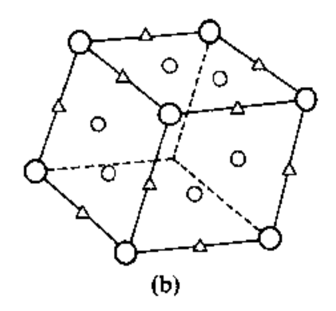
· p. 54 ·

1.6.3 拼砌的装饰

实验结果表明准晶结构与准周期拼砌之间存在密切相似关系(图 1-50),因此准周期拼砌,如 Penrose 拼砌,作为一级近似可以当作为准晶的点阵模型。有各种方式将原子放在点阵结点上;用原子或原子集团来装饰构造准点阵的两个单胞,得到准周期结构模型。对 Al-Cu-Li 二十面体相建议的一种模型示于图 1-51 上:Al 和 Cu 原子统计分布在两个菱面体的顶点和棱中心位置;另一部分 Al 和 Li 原子位于瘦菱面体的两根体对角线上(El-



(a)



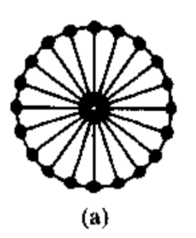
(b)

图 1-51 用原子装饰的三维 Penrose 拼砌的(a)瘦和(b)胖单胞。大圈占据顶点位置，三角形标出棱中心位置，小圈标出分隔面对角线为 $\tau^{-2}:\tau^{-3}:\tau^{-2}$ 的位置(Elswijk 等，1988)[1)]

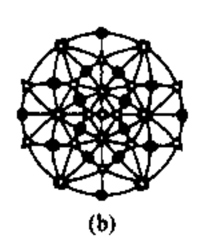
swijk 等，1988)。由于三维 Penrose 拼砌有两种不同的单胞，两种单胞相互间位置安排又有多种不同方式，这样，导致了许多不同类型的顶点，单胞统一的装饰是不大可能的。一个更接近真实的是 Voronoi 胞的等价装饰：有相同配位多面体的所有的位置都被等价的原子所占据。然而应该记住，所有的拼砌装饰模型都仅是准晶结构的非常粗略的近似。对于描述和确定准周期结构，n 维空间包埋法是更有用的方法。

1.6.4 非晶体学点群对称

除了与三维点阵周期性相容的 32 种晶体学点群之外，还存在有无限多个一般(非晶体学)点群，可以用它们来描述分子的对称性(如病毒、二十面体簇)或准周期系统的衍射对称性，如果准晶的衍射花样有一个特殊的点对称性，则称该准晶有这个对称性。用《国际晶体学表》中的分类方法将一般点群分为 28 个一般类(Hahn，1989)，这些类自身又归属于 7 个系，其中，三个包括有唯一的 n 次对称轴的点群：$n=4N$、$n=2N+1$ 和 $n=4N+2(N=0、1、2)$；一个系包括 5 种已知的晶体学立方点群；一个系有两个二十面体点群；一个系为圆柱对称点群；最后一个系是球对称点群。相应于实验观察到的准晶的衍射对称：$8/mmm$ 和 $12/mmm(n=4N)$ 以及 $10/mmm(n=4N+2)$ 和 $\overline{53}m$(二十面体群)的一般点群特别令人感兴趣。两个最重要的点群的图形表示在图 1-52 中，关于群和子群关系的概观在图 1-53 中给出。



(a)



(b)

图 1-52 非晶体学点群 $10/mmm$ 和 $\overline{53}m$ 的极射赤平投影图

· p. 55 ·

1.6.5 n 维晶体学

三维空间中非晶体学点对称操作在适当的 n 维空间中可变为晶体学点对称操作，Hermann(1949)在他的有关 n 维晶体学的基础研究中发现，使 N 次旋转(以及在一个平面上的所有等价点)和 n 维点阵对称性相容所必须的最小维数 $n=\varphi(N)$。$\varphi(N)$ 是 Euler 数，相当于与 N 无公约数的所有整数值 $0<k<N$(1 不被认为是公约数)的个数。当 N 为

1) 图 1-51 表示的情况与文中叙述不相符合，查阅原文(Elswijk 等，1988)发现，作者原图是文中叙述内容。——译者注

素数时，$\varphi(N)=N-1$。对于迄今在二维准晶相的衍射花样上发现的8、10和12次旋转对称，我们可以推出这个最小维数n：对于八次对称$N=8$，与8没有公约数的数有1、3、5、7，得到最小维数$n=4$。而对于十次和十二次对称，$N=10$和12，分别与它们没有公约数的数是1，3，7，9和1，5，7，11，还是给出最小维数$n=4$。因此很明显，在n维空间中描述一个在三维空间显示非晶体学对称操作变为晶体学的了。

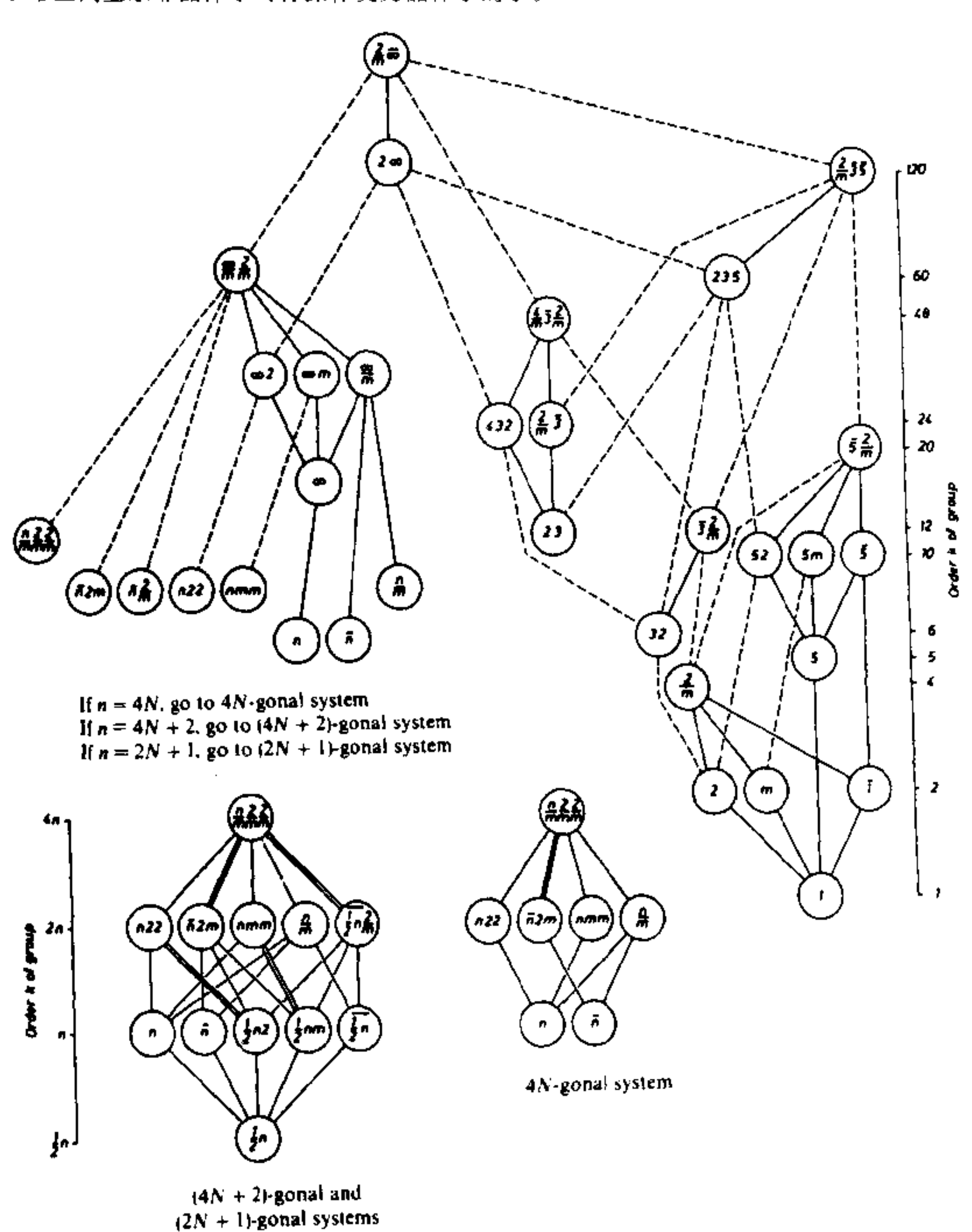


图1-53　三维一般点群的子群与超群。有限群的阶数k标在右侧，对于插图则标在左侧，这里用了完整Hermann-Mauguin符号[Hahn(1989)]

n 维晶体学与准周期拼砌之间的联系是首先由 de Bruijn(1981)发现的，他指出，Penrose 拼砌可以用五维超立方点阵在一个无理点阵平面(即，三维指数(h_1，h_2，h_3)是无理数)上的特殊的投影而得到。现用一维准周期拼砌，Fibonacci 链，这个简单的例子来做实例说明。图 1-54 是二维空间向一维实空间投影的图示，表示了覆盖平面(V_E，V_I)的二维周期点阵与沿着 V_E 得到的一维准周期拼砌间的对应关系。二维点阵的一个基矢相对于条带形(画影线部分)倾斜，斜率为 τ，使得 V_E 相当于一个无理点阵'平面'，将条带内二维点阵的所有点都投影到 V_E 上，从而给出 Fibonacci 链的一维准点阵。

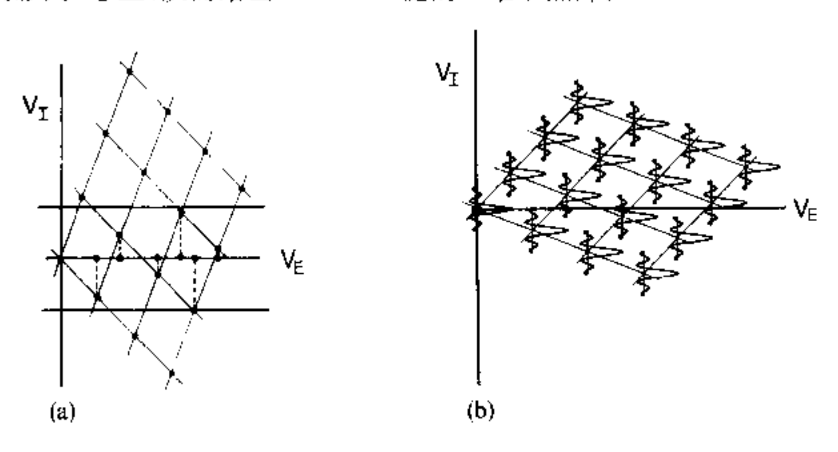


图 1-54　用条带投影法得到一维 Fibonacci 链的图示，(a)将标出的水平条带(窗口)内的所有阵点向 V_E 投影给出准点阵；(b)在对应的倒易点阵阵点周围用作为 V_I 的函数表示了结构因子的大小，可观察到的一维结构因子由二维倒易点阵与 V_E 交截而得到，沿着 V_E 点的尺寸正比于结构因子的值(Steurer，1990)

类似于这种投影方法，但对实际结构分析更为实用的技术是 n 维空间包埋法(de Wolff，1974，Janssen，1986)。用 n 维原子来取代投影方法中的条带(窗函数)，它的形状平行于附加的维数(赝或垂直子空间)，对应于相应的窗函数(图 1-55)。在一维 Fibonacci 链的二维包埋情况，用长度为 $1+\tau$(对平行于 V_I 的坐标轴，以相对单位给出)的线元来表示二维原子，它准确地相当于向 V_I 的二维胞的长度，等于图 1-54 中条带的宽度。沿着二维空间与一维空间 V_E 的交截线形成一维准周期点阵，一维准点阵的倒易点阵有无穷多个间距无限小的点阵结点(图 1-55a)。它是整个二维倒易点阵在 V_E 上的投影，衍射花样上密集分布的 Bragg 反射强度正是准晶的特征(见图 1-5)。

• p. 56 •

图 1-55　(a)包埋在二维空间中的一维 Fibonacci 链的倒易点阵，观察到的衍射花样(在线 V_E 上的点)是二维倒易阵点沿 V_I 向下的投影；(b)由二维正阵点上放置的线段与物理子空间 V_E 交截而得到的真实一维准晶(Fibonacci 链)(Steurer，1990)

1.6.5.1 对称操作

在属于 33 个晶系的四维空间点阵中有 227 种晶体学点群，Phan 等(1988)以及其中被引用的一些文献用生动的几何方法描述了在四维空间中可能存在的新的点对称操作。为了得到对该方法的印象，举四维空间中的五次旋转为例，它是 Penrose 拼砌的四维描述中的特征对称操作。讨论如下：

• p. 57 •

形成 Penrose 拼砌的倒易点阵的星形基矢有五次对称性(图 1-56)，五个基矢中的四个 a_i^*，$i=1\cdots4$(平行于 e_i)是相互有理无关的，第五个倒易点阵基矢 $a_0^*=-(a_1^*+a_2^*+a_3^*+a_4^*)$。在这个对称配合的基矢上，五次旋转的矩阵表示可以写为

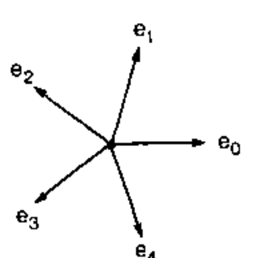


图 1-56 二维 Penrose 拼砌的星状基矢，每个基矢都可以写为其它四个基矢的线性组合：$e_0=-(e_1+e_2+e_3+e_4)$

$$\Gamma(5)=\begin{pmatrix}0&1&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\\\bar{1}&\bar{1}&\bar{1}&\bar{1}\end{pmatrix} \tag{1-85}$$

矩阵的迹(特征标)为－1。如果具有非晶体学点对称操作 5 的权重二维倒易点阵(相应于准晶的衍射花样)被认为是有晶体学点对称群 5 的四维点阵的投影，在正交四维基矢上矩阵表示可以写为

• p. 58 •

$$\Gamma(5)=\begin{pmatrix}\cos(2\pi/5)&-\sin(2\pi/5)&0&0\\\sin(2\pi/5)&\cos(2\pi/5)&0&0\\0&0&\cos(4\pi/5)&-\sin(4\pi/5)\\0&0&\sin(4\pi/5)&\cos(4\pi/5)\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\mathbf{R}_E&0\\0&\mathbf{R}_I\end{pmatrix} \tag{1-86}$$

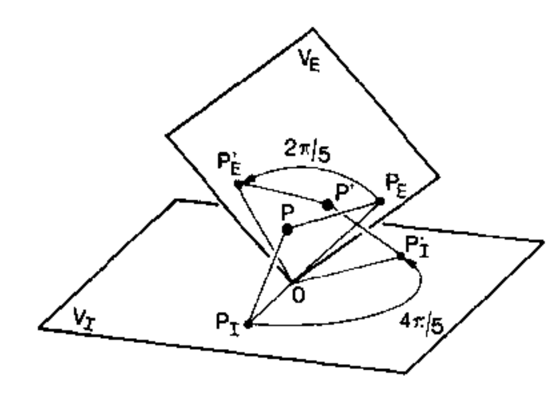


图 1-57 在四维空间中五次旋转的图示。分别用在正交子空间 V_E 和 V_I 上的角度为 $2\pi/5$ 和 $4\pi/5$ 的旋转分量来表示这个旋转(Phan 等，1988)

该矩阵的迹是 $2\cos(2\pi/5)+2\cos(4\pi/5)=-1$，方程(1-85)和(1-86)两种表示是等价的，它们有相同的特征标 $\chi(5)=-1$，四维空间的二维子空间，V_E(物理空间、外禀空间或平行空间)和 V_I(赝空间、内禀空间或垂直空间)相互正交，即它们仅有一点是共有的。根据方程(1-86)，在四维空间中五次旋转可以认为是由两次旋转组成：一个旋转分量是在外禀空间(旋转角 $2\pi/5$)；另一个在内禀空间(旋转角 $4\pi/5$)(图 1-57)。点 P 在 V_E 中的分量为 P_E，在 V_I 中的分量为 P_I，旋转后到达点 P'，在两个空间中的分量分别为 P'_E 和 P'_I。

1.6.5.2 一些二十面体结构的空间群

正如 Janssen(1986)和许多其他科学家指出的,二十面体准周期点阵可以描述为六维超立方点阵的无理截面.然而,对于讨论空间群对称,不是所有可能的六维超立方空间群都恰当,这是由于"对于真实三维准晶、六维空间群的点群必须使三维物理子空间保持不变"这一条件、三维物理子空间是超平面之一、而超平面在三维平移下不是不变的(Janssen,1988)。由于六维空间的两个三维子空间相互正交,六维空间群中所有元素都可以写为

$$g = (g_E, g_I) = (\{\boldsymbol{R}_E|\boldsymbol{t}_E\}, \{\boldsymbol{R}_I|\boldsymbol{t}_I\}) \tag{1-87}$$

外禀和内禀分量仅分别作用到外禀和内禀子空间上。

• p. 59 •

826 个六维 Bravais 点阵(Plesken 和 Hanrath,1984)中仅有三个与三维二十面体点群 532(阶为 60)和$\bar{5}\bar{3}m$(阶为 120)相容,它们是超立方(等容)初基点阵 P,平移矢量为(1/2)(111111)的体心点阵 I 和有(1/2)(110000)以及循环置换面心平移的面心点阵 F。将这些点群和 Bravais 点群结合,得到 6 个点式和 5 个非点式六维空间群(Rokhsar et al.,1988;Levitov 和 Rhyner,1988;janssen,1988),用完整的 Hermann-Mauguin 符号可以写为:$P532$,$P5_132$,$I532$,$I5_132$,$F532$,$F5_132$,$P\bar{5}\bar{3}2/m$,$P\bar{5}\bar{3}2/q$,$I\bar{5}\bar{3}2/m$,$I\bar{5}\bar{3}2/q$,$F\bar{5}\bar{3}2/m$,$F\overline{53}2/q$,符号中 5_1 和 q 分别表示高维五次螺旋轴和滑移面。

1.7 感　　谢

作者衷心感谢 R. Wunderlich 夫人帮助制图。

1.8 参考文献

Bravais, A. (1850), *J. Ecole Polytech. (Paris)* *19*, 1.

Donnay, J. D. H., Harker, D. (1937), *Amer. Mineral.* *22*, 446.

de Bruijn, N. G. (1981), *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet. Ser. A* *43*, 39.

de Wolff, P. M. (1974), *Acta Crystallogr. A* *30*, 777.

Dougherty, J. P., Kurtz, S. K. (1976), *J. Appl. Crystallogr.* *9*, 145.

Elswijk, H. B., de Hosson, J. T. M., van Smaalen, S., de Boer, J. L. (1988), *Phys. Rev. B38*, 1681.

Fischer, W., Koch, E. (1989), in: *International Tables for Crystallography*: Th. Hahn (Ed.). Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers.

Friedel, G. (1911), *Leçons de Cristallographie*. Paris: Hermann.

Gardner, M. (1977), *Sci. Amer.* *236*, 110.

Goldschmidt, V. (1913–1923), *Atlas der Krystallformen*. Bd. I–IX. Carl Winters Universitätsbuchhandlung: Heidelberg.

Hahn, T. (Ed.) (1989), *International Tables for Crystallography*. Dordrecht, Boston, London: Kluwer, Academic Publishers.

Hartmann, P., Perdock, W. G. (1955), *Acta Crystallogr.* *8*, 49.

Haüy, R. (1801), *Traité de la Minéralogie*. Paris: Louis.

Henry, N. F. M., Lonsdale, K. (1965), *International Tables for X-ray Crystallography*. Birmingham: The Kynoch Press.

Hermann, C. (1949). *Acta Crystallogr.* *2*, 139.

Hiraga, K., Hirabayashi, M., Inoue, A., Masumoto, T. (1987), *J. Microscopy* *146*, 245.

Hochleitner, R. (1981), *Fotoatlas der Mineralien und Gesteine*. München: Gräfe und Unzer.

Janssen, T. (1986), *Acta Crystallogr. A* *42*, 261.

Janssen, T. (1988), *Phys. Reports* *168*, 55.

Janssen, T., Janner, A., Bennema, P. (1989), *Phil. Mag. B59*, 233.

Kortan, A. R., Chen, H. S., Parsey, J. M., Kimerling, L. C. (1989). *J. Mater. Sci.* *24*, 1999.

Levine, D., Steinhardt, P. J. (1986), *Phys. Rev. B34*, 596.

Levitov, L. S., Rhyner, J. (1988), *J. Phys. France* *49*, 1835.

Mackay, A. L. (1962), *Acta Crystallogr.* *15*, 916.

Penrose, R. (1974), *Bull. Inst. Math. Appl.* *10*, 266.

Penrose, R. (1979), *Math. Intelligencer*, *2*, 32.

Phan, T., Veysseyre, R., Weigel, D. (1988), *Acta Crystallogr. A* *44*, 627.

Plesken, W., Hanrath, W. (1984), *Math. Comput.* *23*, 573.

Rokhsar, D. S., Wright, D. C., Mermin, N. D. (1988), *Phys. Rev. B37*, 8145.

Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., Cahn, J. W. (1984), *Phys. Rev. Lett.* *53*, 1951.

Socolar, J. E. S., Steinhardt, P. J. (1986), *Phys. Rev. B34*, 617.

Sohncke, L. (1879), *Entwicklung einer Theorie der Kristallstruktur*. Leipzig: Teubner.

Spence, J. C. H. (1988), *Experimental High Resolution Electron Microscopy*. New York, Oxford: Oxford University Press.

Steurer, W. (1990), *Z. Kristallogr.* *190*, 179.

Tsai, A. P., Inoue, A., Masumoto, T. (1987), *Jap. J. Appl. Phys.* *26*, L1505.

Tsai, A. P., Inoue, A., Masumoto, T. (1989), *Mater. Trans. JIM* *30*, 463.

Vainshtein, B. K. (1981), *Modern Crystallography I*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.

von Laue, M. (1961), *Gesammelte Schriften und Vorträge I*. Braunschweig: Friedrich Vieweg & Sohn.

一般阅读资料

Azároff, L. V. (1968), *Elements of X-ray Crystallography*. New York: McGraw-Hill Book Company.

Bijvoet, J. M., Burgers, W. G., Hägg, G. (Eds.) (1969), *Early Papers on Diffraction of X-rays by Crystals*. Utrecht: A. Oosthoek's Uitgeversmaatschappij N.V.

Coxeter, H. S. M. (1973), *Regular Polytopes*. New York: Dover.

Fabian, E. (1986), *Die Entdeckung der Kristalle*. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

Hahn, T. (Ed.) (1989), *International Tables for Crystallography*. Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers.

Hargittai, I., Hargittai, M. (1990), *Symmetry through the Eyes of a Chemist*. Weinheim: VCH publishers.

Jaric, M. V. (Ed.) (1988), *Introduction to Quasicrystals*. San Diego: Academic Press.

Jaswon, M. A. (1965), *Mathematical Crystallography*. London: Longmans.

Kleber, W. (1990), *Einführung in die Kristallographie*. Berlin: Technik.

Prince, E. (1982), *Mathematical Techniques in Crystallography and Materials Science*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.

Schwartz, L. H., Cohen, J. B. (1977), *Diffraction from Materials*. New York, San Francisco, London: Academic Press.

Vainshtein, B. K. (1981), *Modern Crystallography I*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.

Whittaker, E. J. W. (1981), *Crystallography*. Oxford: Pergamon Press.

2　晶体结构的电子理论

David G. Pettifor
Department of Materials, University of Oxford, Oxford, U.K.
(王佩璇译　朱逢吾校)

目录

• p. 62 •

符号与缩语表

$A(\boldsymbol{k}, E_F)$	布洛赫(Bloch)谱函数
$\mathscr{A}_n$	对势中第 n 项的振幅
$B_{s(d)}$	s(d)能带底
c/a	轴比
$c_{A(B)}$	二元合金中 A(B)原子浓度
C_d	d 能带中心
e	电子电荷量
e/a	每原子的电子数

E_F　费米能

E_i, E_k　电子能量本征值

E_n　第 n 个玻尔定态轨道的能量

$E_{s,p,d}$　s,p,d 原子能级

E_{sp}　sp 原子能级劈裂 $E_s - E_p$

E_{pd}　p 和 d 价电子原子能级失配 $E_p - E_d$

$\hat{E}_{pd}$　E_{pd}的归一化值

$\boldsymbol{G}$　倒易点阵矢量

H　哈密顿量

ΔH　生成热

$h(R)$　表达跳跃积分对距离依赖关系的函数

h_0　简单立方晶格的参考跳跃积分

$\hbar$　普朗克常量除以 2π

I　Stoner 交换积分

K　体模量

K_{eg}　自由电子气的体模量

$\boldsymbol{k}$　波矢量

k_F　费米波矢量

k_n　对势中进入第 n 项的波矢量

l　轨道量子数

m　电子质量;磁量子数

$\mathscr{M}$　门捷列夫数

m_s　自旋量子数

n　主量子数

N　每原子的价电子数

$\mathscr{N}$　晶体内的原子数

n_i　第 i 类对四次矩的贡献数

$N_{p(d)}$　每原子的 p(d)价电子数

$n(E)$　电子态密度

$n_{s(p)}(E)$　s(p)局域态密度

p　压强

$pp\sigma(\pi)$　p 轨道之间的 $\sigma(\pi)$键

q_0　离子性赝势傅里叶变换第一个节点

$\boldsymbol{r}$　位置矢量

R　距离

$\mathscr{R}$　相对尺寸因子

R_A/R_B　半径比

R_c　Ashcroft 离子芯半径

R_{ij}	i 离子与 j 离子间的距离
r_s	一个电子所占的平均球体半径
R_z	配位数为 z 的点阵的最近邻间距
s	轨道角量子数
S	Wigner-Seitz 半径
$S(\boldsymbol{G})$	结构因子
ssσ	s 轨道间的 σ 键
spσ	s 轨道与 p 轨道间的 σ 键
T	绝对温度
T_d	d 能带顶
U	总能量
U_{band}	能带能量
U_{bond}	键能
U_{bs}	二级微扰论的能带结构能量
U_{coh}	结合能
U_{eg}	自由电子气能量
U_{el}	二级微扰论的单电子能量
$U_{el}^{(2)}$	对 U_{el}的二级贡献
$U_{ion\text{-}ion}$	离子-离子库仑能
U_{pa}	受屏蔽赝原子能量
U_{prom}	提升能
U_{rep}	排斥能
U_{struct}	结构能
V	晶体体积
$v(\boldsymbol{r})$	晶体势
$v_H(\boldsymbol{r})$	Hartree 势
$v_{xc}(\boldsymbol{r})$	交换关联势
$v_{ps}^{ion}(\boldsymbol{r})$	离子赝势
$v_{ps}^{ion}(q)$	离子赝势的傅里叶变换
$v_{ps}(q)$	受屏蔽赝势的傅里叶变换
$\hat{v}_{ion}(q)$	离子赝势的归一化傅里叶变换
w_i	四次矩中第 i 路径的归一化权重
z	配位数
Z	价数
$\overline{Z}$	每原子平均价电子数
α	相移
Γ	布里渊(Brillouin)区中心
δ	位移;相位符号

δ_3	电子气对相移 α_3 的贡献
ΔX	性质 X 的差分
ε_0	自由空间介电常数
ε_{xc}	均匀电子气每个电子的交换关联能
$\varepsilon(q)$	介电响应函数
θ	键角
κ	对势中的屏蔽长度倒数
μ	切变模量
μ_n	局域电子态密度的 n 次矩
$\hat{\mu}_n$	归一化的 n 次矩
$\rho(\boldsymbol{r})$	电子密度
$\Phi(R)$	对势
$\Phi_{\alpha\beta}(R_{ij})$	处在 i 和 j 位置，相距 R_{ij}的 α 与 β 原子之间的对势
χ	化学标度
$\chi(\boldsymbol{q})$	Lindhard 响应函数
$\Psi(\boldsymbol{r})$	波函数
Ω	原子体积
Ω_0	平衡原子体积
au	原子单位
b. c. c.	体心立方
CPA	相干势近似
d. h. c. p.	双重六角密堆
f. c. c.	面心立方
h. c. p.	六角密堆
KKR-CPA	Korringa，Kohn 和 Rostoker 相干势近似
LDF	局域密度泛函
NFE	近自由电子
RBA	刚性能带近似
SRO	短程序
TB	紧束缚

· p. 65 ·

关于单位选择的说明

适用于电子理论的能量和长度标度是由氢原子的电离势和第一玻尔半径所设定的。按 SI 单位制，第 n 个玻尔定态轨道的能量和半径分别为

$$E_n = -\frac{1}{n^2}\left(\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right)$$

和

$$a_n = \left(\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}\right)n^2$$

式中，m 为电子质量，e 为电子电荷量，ε_0 是自由空间的介电常数，$\hbar$是普朗克常量除以 2π。将 $m=9.1096\times10^{-31}$kg，$e=1.6022\times10^{-19}$C，$4\pi\varepsilon_0 c^2=10^{17}$，$c=2.9979\times10^8$m/s 及 $\hbar=1.0546\times10^{-34}$Js 等代入，可得

$$E_n = -\frac{2.1799\times10^{-18}}{n^2}\mathrm{J}$$

和

$$a_n = 5.2918\times10^{-11}n^2\mathrm{m}$$

因此氢原子基态（对应于 $n=1$）的能量为 -2.18×10^{-18}J，轨道玻尔半径为 0.529×10^{-10}m 或 0.529Å。前一个值确定了里德伯(Rydberg)单位(Ry)，后一个值确定了原子单位(au)。

这样，按原子单位上面两式表为

$$E_n = -n^{-2}\mathrm{Ry}$$

和

$$a_n = n^2\mathrm{au}$$

其中 $1\mathrm{Ry}=2.18\times10^{-18}\mathrm{J}=13.6\mathrm{eV}$，$1\mathrm{au}=5.29\times10^{-11}\mathrm{m}=0.529$Å。由第一、二、五、六式可得出，在原子单位制 $\hbar^2/(2m)=1$，$e^2/(4\pi\varepsilon_0)=2$。

块体金属的总能量一般将用 Ry/原子或 eV/原子为单位表达。采用 1mRy/原子 = 1.32kJ/mol = 0.314kcal/mol 可换算为其它单位。

2.1 引　言

晶体结构和材料性质紧密相连。目前，合金开发者们正在寻找具有良好力学性质的新的立方结构合金（例如，参见 Liu，1984），具有良好永磁性质的新的四方结构合金（例如，参见 Mooij 和 Buschow，1987）以及具有优良超导性质的新的钙钛矿型结构陶瓷[参见 Pickett(1989)及其中参考文献]。因此，能够理解结构稳定性的起源和预测哪些合金添加物可能使某种有利的结构类型得以稳定是材料科学技术的中心问题。

本章评述电子理论引人注目的发展，由于这些发展现在能够定量预测元素、二元和三元化合物的较简单的晶体结构。Hume-Rothery1962 年还在强调“建立任何真正定量的电子理论极端困难”。事实上，两年后就有所突破，即出现了局域密度泛函理论。该理论将多电子问题转换成为可解的有效单电子问题(Hohenberg 和 Kohn，1964；Kohn 和 Sham，

1965)。与这种新的准确预测能力出现同时，还发展了简单、可靠的近自由电子或紧束缚模型，从而在原子层次上揭示了键合和结构的物理起因(例如，参见 Hafner，1989，Majewski 和 Vogl，1989 及所引文献)，也与熟知的、被认为是控制结构稳定性的诸因素，如电负性差别，原子尺寸，成键轨道的角特征及电子-原子比等建立了直接联系。

• p. 66 •

在 2.2 节先综述元素及化学计量比为 AB，AB_2 及 AB_3 的二元化合物基态结构的实验数据库。2.3 节以若干例子说明局域密度泛函理论能够可靠地预测金属、半导体和绝缘体的基态结构和电荷密度。2.4 节介绍近自由电子近似并应用于简单金属元素及其化合物的结构预测。2.5 节阐述紧束缚近似并应用于理解 sp 键合元素、sd 键合稀土元素、过渡族金属以及它们的化合物的结构趋向。2.6 节讨论固溶体的结构稳定性，特别是关于贵金属 sp 价键合金中著名的 Hume-Rothery 电子相。

2.2 实验数据库

给定化学计量比的二元化合物的基态结构实验数据库可以用一个二维结构图来描述和安排。为此先用一根线穿过如图 2-1 所示的二维周期表(Pettifor，1988a)。将这线两端拉开，可使所有元素沿一维轴排列，其先后顺序用门捷列夫数 $\mathscr{M}$ 来表达。用这种定义一个

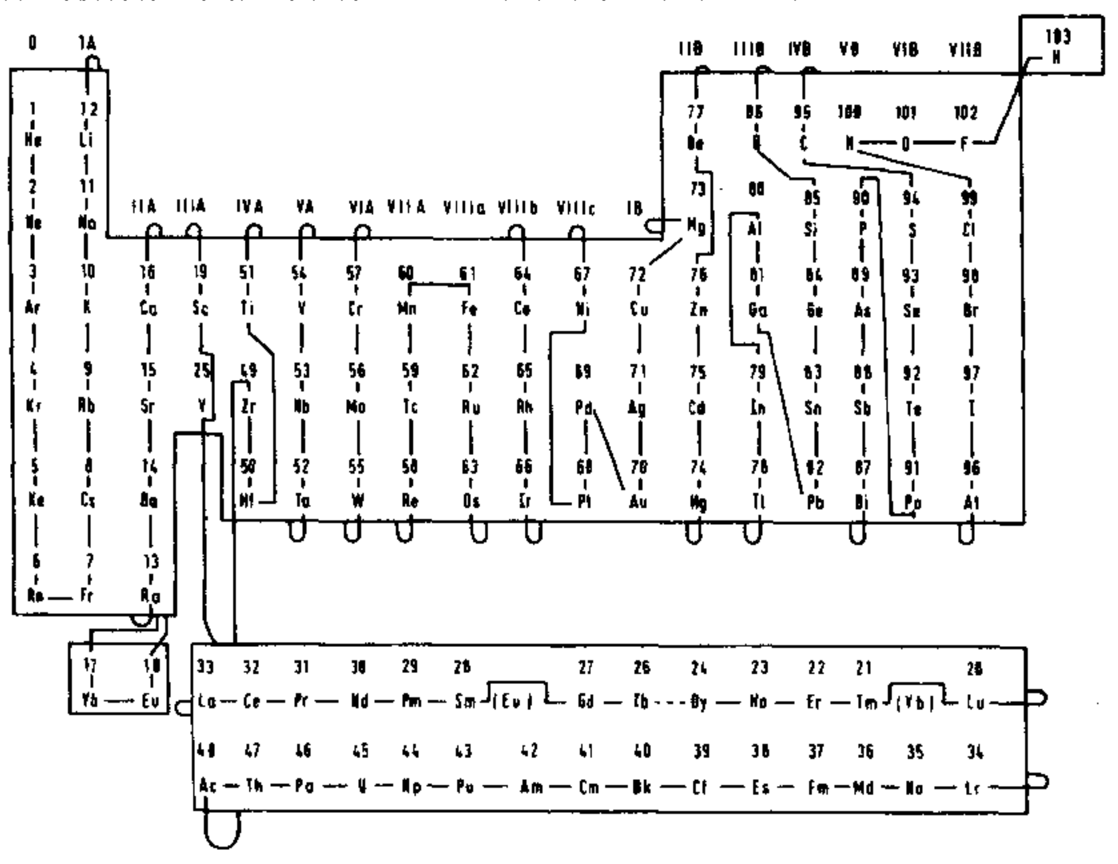


图 2-1 改形的周期表。用一穿过此表的线将全部元素按照门捷列夫数排序(Pettifor，1988a)

注意：I A 族元素 Be 和 Mg 已归入 I B 族，二价稀土元素与三价的分开，Y 元素插到 Tb 和 Dy 之间

纯粹唯象学坐标 $\mathscr{M}$ 的简单方法，可以在一个$(\mathscr{M}_A,\mathscr{M}_B)$图中将全部具有一定化学计量比 A_mB_n 的二元化合物按结构明确划分。

图 2-2 是用 Villars 和 Calvert(1985)的实验数据库绘制的 AB 化合物基态结构图。空白小片对应于不形成化合物的区域(因生成热为正，或因其稳定性不如化学计量比不同的邻近相)。各区边界除用来划分不同结构类型的化合物之外没有其它意义。数据点很少的

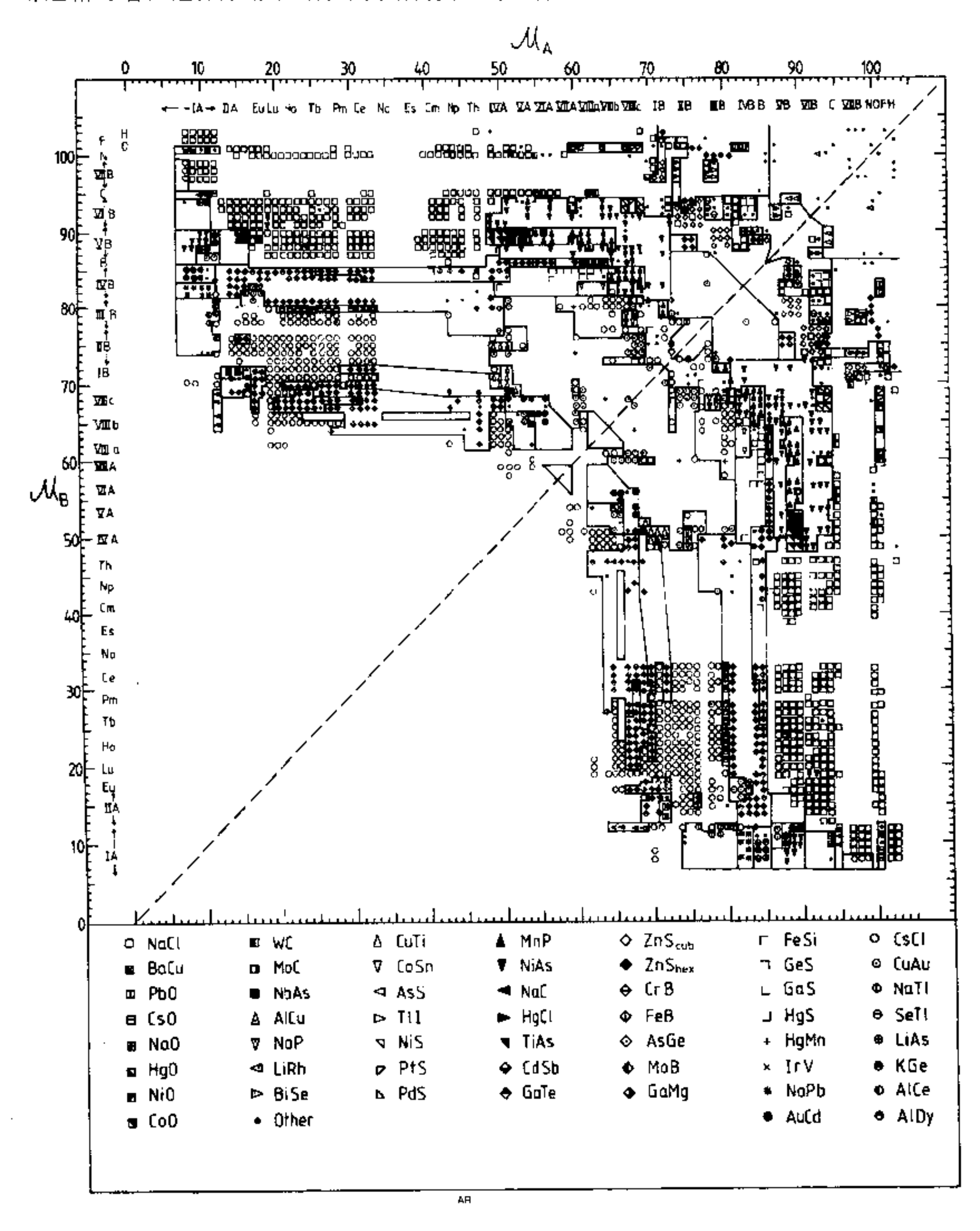


图 2-2 AB 结构图(Pettifor,1988a)

区域，一般选择能将周期表上相毗邻族分开的直线作为其边界。我们看到，图中能够很好地分出 52 种不同的 AB 结构类型，其中每种类型都有一个以上的代表性化合物。两种最普通的结构类型，即 B1(NaCl)和 B2(CsCl)很明确地分开，NaCl 晶格只出现在 $\mathscr{M}_A$，$\mathscr{M}_B \leqslant 81$ 所限定的区域之外，而该区包含主要的 CsCl 域。唯一的例外是含 Cs 盐类的很小一个区域。甚至很紧密相连的结构类型，如 B27(FeB)和 B33(CrB)；$B8_1$(NiAs)和 B31(MnP)；或 B3(立方 ZnS，闪锌矿)和 B4(六方 ZnS，纤锌矿)之间，AB 结构图都成功地划分其界限。再者，与 b.c.c. 晶格相关的相，即 B2(CsCl)，B11(CuTi)和 B32(NaTl)也能很好分开，密堆积的多型体立方 $L1_0$(CuAu)和六方 B19(AuCd)也同样能分开。

· p. 67 ·

正如可能预期的那样，相邻区域往往有同样的或相联系的局部配位多面体。近来 Villars 等人(1989)曾给所有二元结构类型指定其局部的配位多面体，每种至少有 5 个代表性化合物。图 2-3 描绘某些比较常见的配位多面体，并按照推广的 Jensen 符号标记[参见 Jensen(1989)的表 5，Villars 等(1989)的图 3、图 4，以及本卷 3.3.5.1 节]。于是，结构类型

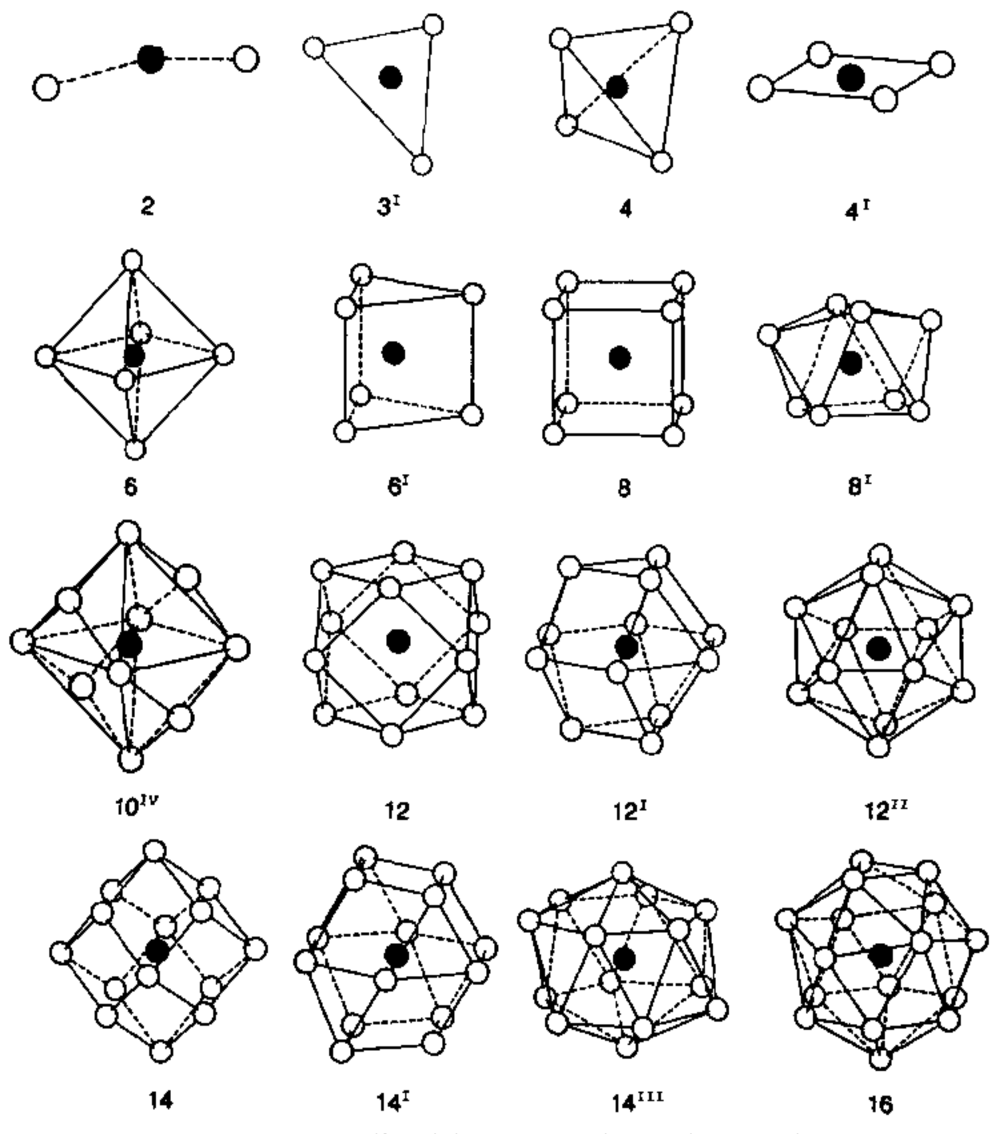


图 2-3　局域的配位多面体及其广义的 Jensen 符号(根据 Villars 等，1989)

不仅可用化学计量比公式，如 NaCl 和 NiAs，简单地表征，还可用其晶体的配位式，如$_{\infty}^{3}[NaCl_{6/6}]$及$_{\infty}^{3}[NiAs_{6/6'}]$表征(Jensen，1989)。这直接告诉我们，NaCl 和 NiAs 是无限的三维框架结构。再者，正如由图 2-3 所见，围绕 Na，Cl 或 Ni 位置的配位多面体的对称性是八面体式的(用 6 表示)，而围绕 As 位置的配位多面体则是三角棱柱(用 6′表示)。因此，图 2-2 中 NaCl 和 NiAs 两种区域彼此相毗连，它们中间有一个$_{\infty}^{3}[NbAs_{6/6'}]$稳定性小域，这就不足为奇了。

• p.71 •

图 2-4 中能够极好地划分开 84 种不同的 AB_2 结构类型，每种有一个以上的代表性化合物。具有晶体配位式$_{\infty}^{3}[CaF_{8/4}]$的 8∶4 配位的氟化物结构 C1(CaF_2)可在图 2-4 的左上角和右下角的离子化合物区内看到，虽然此种结构也出现在别处，例如以 Mg_2Si，Rh_2P 和 Al_2Pt 为中心的几个小域。后面这些小域是金属性的。在这种情况下，比较合理的是将围绕氟位置的局域配位多面体确定为既包括四个按四面体配置的第一最近邻钙原子，而且包括六个次近邻氟原子。如此便得到如图 2-3(Villars 等，1989)所示的十个原子组态的多面体 10^{IV}。对于 B2(CsCl)晶格必须进行同类的指定：在离子化合物区域只保留第一最近邻异类原子，所以晶体配位式为$_{\infty}^{3}[CsCl_{8/8}]$，而图 2-2 中很大的金属化合物域内，还须包括六个次近邻同类原子(它们只比最近邻原子远了 14%)，从而定义一种十四个原子组态的多面体 14，如图 2-3 所示[参见 Jensen(1989)的 2.8 节]。

具有晶体配位式$_{\infty}^{3}[TiO_{6/3}]$的 6∶3 配位金红石结构 C4(TiO_2)只在与非常电负性组元如氢、氧及氟组成的化合物中稳定。与电负性较弱的卤素组成化合物则形成二维层状结构 C19($CdCl_2$)和 C6(CdI_2)，其中金属原子的配位数为 6，呈八面体配置。其晶体配位式分别为$_{\infty}^{2}[CdCl_{6/3}]$和$_{\infty}^{2}[CdI_{6/3}]$。这两种结构的能量很相似，因为区别仅在于组合层的堆垛方式，而组合层之间仅仅靠弱的范得瓦尔斯作用维系在一起。$CdCl_2$ 的卤素原子按 f.c.c. 晶格排布，而 CdI_2 的卤素原子则按 h.c.p. 晶格排布。金属原子也可夹入其间，因而有配位数为六的三角对称性；晶体配位式为$_{\infty}^{2}[MoS_{6'/3}]$的 α 和 β$MoS_2$ 分别对应于不同的堆垛顺序 3R 和 $2H_1$[参见 Wells(1975)的图 4-11]。这些结构出现在前过渡金属的硫化物、硒化物和卤化物中。

图 2-4 中两种形态的 FeS_2，即 C2(黄铁矿)和 C18(白铁矿)也清楚地分开。它们围绕 Fe 位置都有相同的六个配位，形成八面体，并以 S 原子成对为其特征。黄铁矿结构可由 NaCl 结构导出，用 Fe 代替 Na，用 S_2 双原子代替 Cl 并指向〈111〉方向，其晶体配位式可以定为$_{\infty}^{3}Fe[S_2]_{6/6}$[参见 Jensen(1989)的表 13]。

$C11_b$($MoSi_2$)，C40($CrSi_2$)及 C54($TiSi_2$)是由 AB_2 化学计量比化合物的密排面按照 b.c.c.(110)堆垛顺序堆垛而成的多型体，所以 $MoSi_2$ 用畸变的 b.c.c. 局域配位多面体 14 表征，而 $CrSi_2$ 和 $TiSi_2$ 是其变形 14′，则不足为奇了(见图 2-3)。C16($CuAl_2$)结构类型与这两种多型体及 CaF_2 结构为邻，也并非出乎意料，因为它可由 b.c.c. 晶格导出(Burdett，1982)。最后，熟知的填满空间的 AB_2 Laves 相几乎全部出现在图 2-4 对角线上方，而且在 C14($MgZn_2$)，C15($MgCu_2$)和 C36($MgNi_2$)几种结构类型之间彼此都明确分开。较大的 A 原子在 Frank-Kasper 配位多面体 16 之内被 16 个原子所包围，而较小的 B 原子则被呈二

十面体的 12 个原子所围绕，于图 2-3 中用 12″描述。

• p. 72 •

图 2-5 表明 52 种不同的 AB_3 结构类型也能够极好地划分范围，每种类型有一个以上的代表性化合物。具有化学计量比 AB_3 的最简单的三维框架结构是立方 ReO_3，该结构可由八面体的 AB_6 复合物构筑而成，每个八面体通过其顶点与其它六个八面体相连接。其晶体配位式为 $3[ReO_{6/2}]$，三氟化物 ZrF_3、TaF_3 和 NbF_3 等采取此种结构。正如其相应的

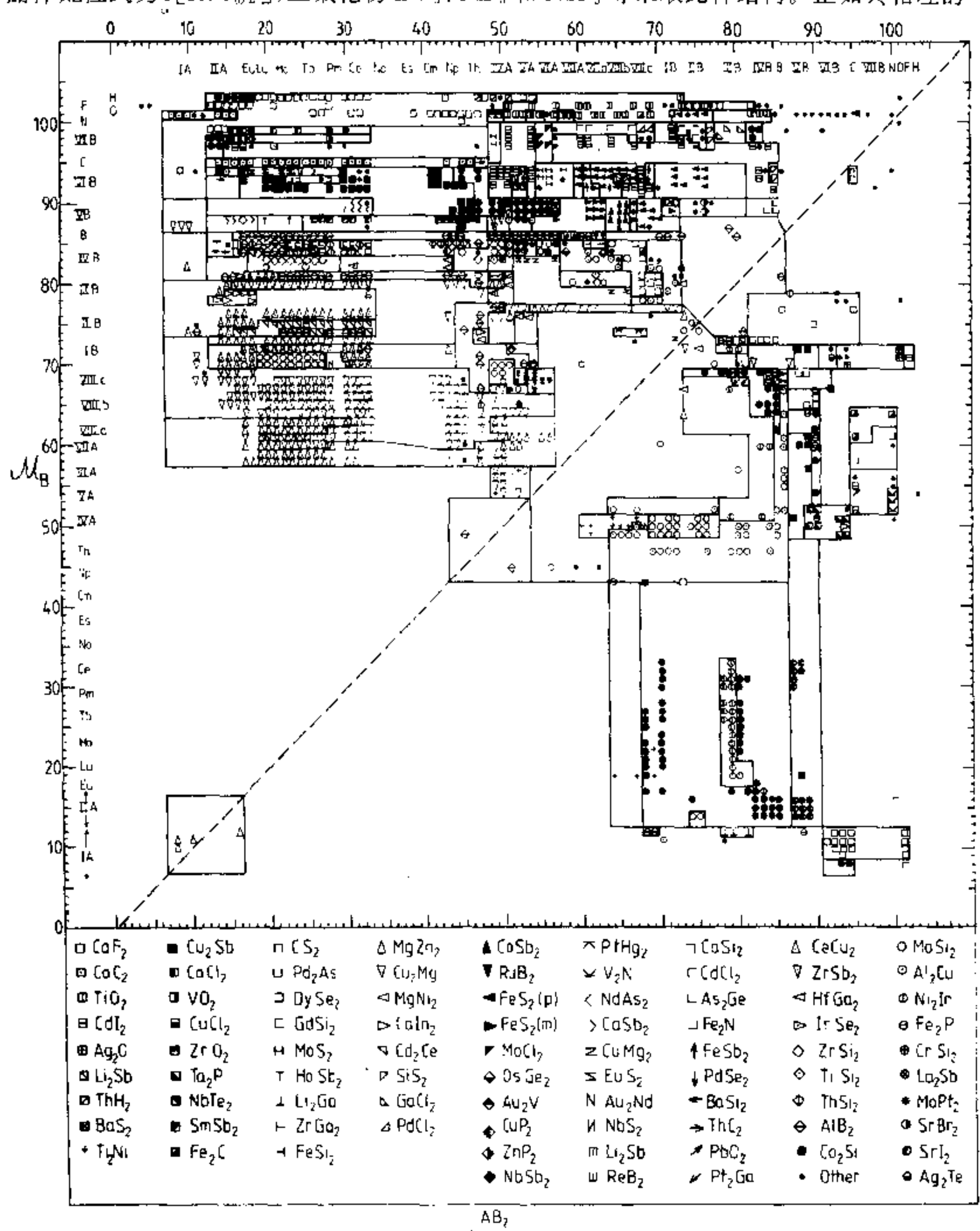


图 2-4　AB_2 结构图(Pettifor，1988a)

AB_2 化合物一样，电负性较小的卤素形成二维层状结构，但是 A 原子仅占 B 原子密排面夹层内三分之二的八面体空洞。$^{2}_{\infty}[AlCl_{6/2}]$的卤素原子排布成 f. c. c. 晶格，而$^{2}_{\infty}[FeCl_{6/2}]$的卤素原子则排成 h. c. p. 晶格。卤素与ⅣA 族形成一维链状结构 $TiCl_3$ 和 TiI_3，其中 AB_6 八面体共有相反的面。卤素与锕系、某些稀土及ⅡA 族元素的化合物显示畸变的三盖顶(tri-capped)三角棱柱配位；YF_3、LaF_3 及 UCl_3 结构类型围绕金属位置有九个配位。

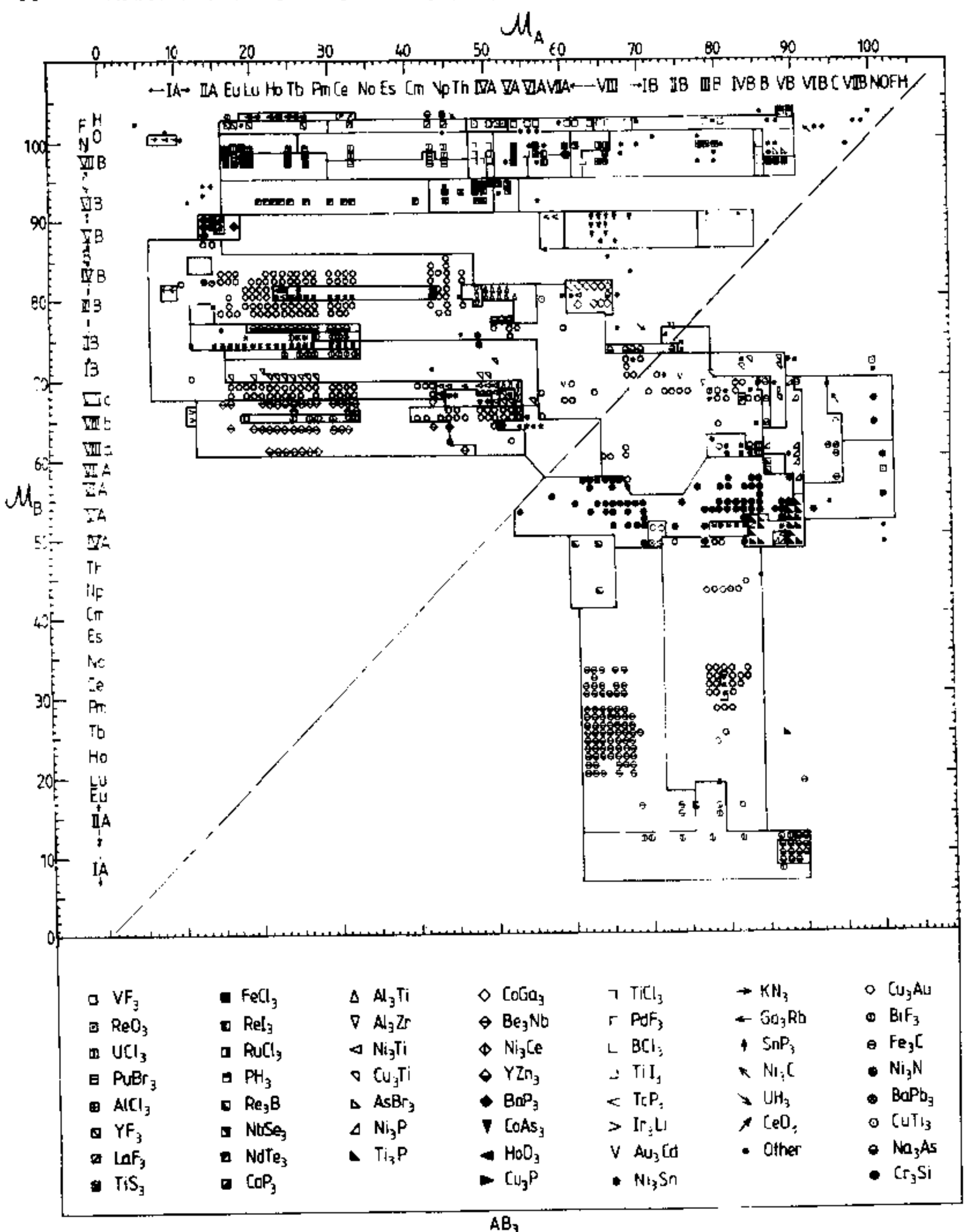


图 2-5　AB_3 结构图(Pettifor, 1988a)

由图 2-5 可清楚看到，许多 1∶3 的化学计量比化合物采取密堆积结构类型，其局域配位多面体或是(畸变的)立方 12，或是六角的 12′(见图 2-3)。首先考虑 M 原子成三角排列，化学比为 MN_3 的密排层[参见 Pearson(1972)的图 7.15]。这些密排层在常见的密排位置 A，B 或 C 上，彼此上下堆垛起来，致使 M 原子的最近邻只有 N 原子。在结构图上已明显地标出如下多型体：$L1_2$(Cu_3Au)具有立方的 ABC 堆垛顺序，$D0_{19}$(Ni_3Sn)为密排六方的 AB 堆垛顺序，Ni_3Ti 为双重密排六方顺序 ABAC，而 $BaPb_3$ 的六方单胞则含有九个密排层，顺序为 ACACBCBAB。$CuTi_3$ 的结构类型是 Cu_3Au 的四方畸变型。最后，$D0_{22}$(Al_3Ti)和 Cu_3Ti 结构类型是以密排 MN_3 层为基础堆垛起来的多型体，其中 M 原子按照矩形排列[参见 Pearson(1972)图 7.21]。这些类型之间以及和另一种密排超结构 $D0_{23}$(Al_3Zr)之间都能很好地分开。

最后，B 元素属于ⅣA，ⅤA 或ⅣA 的大多数 AB_3 化合物采取 A15(Cr_3Si)结构类型。A 原子组成 b.c.c. 晶格，而 B 原子组成的线与立方晶胞的棱边平行。A15 是紧密结构，其中 A 原子被 12 个 B 原子按二十面体方式包围，构成配位多面体 12″。B 原子坐落在由 4 个 A 原子和 10 个最近邻 B 原子组成的十四个原子多面体 14″的中心。$D0_3$(BiF_3)结构类型是基于 b.c.c. 晶格的一种有序结构，其局域配位多面体为 14。

在这些二元结构图中，纯元素分布在 $\mathscr{M}_A=\mathscr{M}_B$ 的对角线上。因此，图 2-2 的对角线无疑将通过 CsCl，CuAu 和立方 ZnS 结构类型区域，对应的元素稳定结构分别为 b.c.c.，f.c.c. 及金刚石晶格，而在图 2-5 中，对角线将通过 Cu_3Au，Ni_3Sn 和 Cr_3Si 区域，所对应的元素分别具有 f.c.c.，h.c.p. 和 βW 晶格。这样一来，唯象学的门捷列夫数也应该按照结构类型排序所有元素。正如表 2-1 所示，广义地说确实如此。表中用 $\mathscr{M}$ 数所排(即图 2-1 中弦线穿过)的系列从密堆积的惰性气体和金属元素，经过更开放的类金属元素，直到卤素和氢。后者以双原子固化，在晶格中双原子之间由极弱的范德瓦尔斯相互作用维系在一起。

• p. 74 •

表 2-1　元素的结构(Pettifor，1988a)

门捷列夫数 $\mathscr{M}$	元　素	结　构[a]	门捷列夫数 $\mathscr{M}$	元　素	结　构[a]
1	He	h. c. p.	2	Ne	f. c. c.
3	Ar	f. c. c.	4	Kr	f. c. c.
5	Xe	f. c. c.	6	Rn	—
7	Fr	—	8	Cs	b. c. c.
9	Rb	b. c. c.	10	K	b. c. c.
11	Na	h. c. p.	12	Li	c. p.
13	Ra	—	14	Ba	b. c. c.
15	Sr	f. c. c.	16	Ca	f. c. c.
17	Yb	h. c. p.	18	Eu	b. c. c.
19	Sc	h. c. p.	20	Lu	h. c. p.
21	Tm	h. c. p.	22	Er	h. c. p.
23	Ho	h. c. p.	24	Dy	h. c. p.

续表 2-1

门捷列夫数 $\mathscr{M}$	元素	结构*	门捷列夫数 $\mathscr{M}$	元素	结构*
25	Y	h. c. p.	26	Tb	h. c. p.
27	Gd	h. c. p.	28	Sm	c. p.
29	Pm	d. h. c. p.	30	Nd	d. h. c. p.
31	Pr	d. h. c. p.	32	Ce	f. c. c.
33	La	d. h. c. p.	34	Lr	—
35	No	—	36	Md	—
37	Fm	—	38	Es	—
39	Cf	d. h. c. p.	40	Bk	d. h. c. p.
41	Cm	d. h. c. p.	42	Am	d. h. c. p.
43	Pu	compl.	44	Np	orth.
45	U	orth.	46	Pa	tetr.
47	Th	f. c. c.	48	Ac	f. c. c.
49	Zr	h. c. p.	50	Hf	h. c. p.
51	Ti	h. c. p.	52	Ta	b. c. c.
53	Nb	b. c. c.	54	V	b. c. c.
55	W	b. c. c.	56	Mo	b. c. c.
57	Cr	b. c. c.	58	Re	h. c. p.
59	Tc	h. c. p.	60	Mn	compl.
61	Fe	b. c. c.	62	Ru	h. c. p.
63	Os	h. c. p.	64	Co	h. c. p.
65	Rh	f. c. c.	66	Ir	f. c. c.
67	Ni	f. c. c.	68	Pt	f. c. c.
69	Pd	f. c. c.	70	Au	f. c. c.
71	Ag	f. c. c.	72	Cu	f. c. c.
73	Mg	h. c. p.	74	Hg	rhom.
75	Cd	h. c. p.	76	Zn	h. c. p.
77	Be	h. c. p.	78	Tl	h. c. p.
79	In	tetr.	80	Al	f. c. c.
81	Ga	compl.	82	Pb	f. c. c.
83	Sn	dia.	84	Ge	dia.
85	Si	dia.	86	B	compl.
87	Bi	lay.	88	Sb	lay.
89	As	lay.	90	P	compl.
91	Po	s. c.	92	Te	chain
93	Se	chain	94	S	ring
95	C	gra	96	At	dim.
97	I	dim.	98	Br	dim.
99	Cl	dim.	100	N	dim.
101	O	dim.	102	F	dim.
103	H	dim.			

a. s. c. ,简单立方;b. c. c. ,体心立方;f. c. c. ,面心立方;h. c. p. ,六角密堆;d. h. c. p. ,双重六角密堆;c. p. ,密排堆垛变体;tetr. ,四方;orth. ,正交;rhom. ,菱面体;compl. ,复杂结构;dia. ,金刚石;gra. ,石墨;lay. ,chain,ring 和 dim. 分别是由波纹层,螺旋链,环和双原子对构成的结构类型。

图 2-1 中线通过镧系和锕系时从右到左，这点的重要性现在很明显，因为这样才能保持结构的连续性。在 2.5.3 节我们会看到，这与量子力学理论相符合。量子力学预言，在这些三价系统中随着原子芯大小和相应的 d 带价电子数目增加，结构趋向由 h.c.p. 到 d.h.c.p. 再到 f.c.c. (Duthie 及 Pettifor，1977)。同样为了结构连续性，线由 ⅠB(ⅢB)族的顶部(或接近顶部)走向ⅡB(ⅣB)族底部。注意：Li 和 Na 在室温是 b.c.c.，而 Yb 为 f.c.c.。在 2.5.3 节我们还将看到，αMn 和 b.c.c. Fe 的反常结构(与同族的 4d 和 5d 元素相比较而言)是由于存在铁磁性(参见 Hasegawa 和 Pettifor，1983)。某些前锕系元素的较复杂结构是 f 电子在元素键合中起重要作用引起的(Skriver，1985)。

• p. 75 •

二元化合物实验数据库在二维结构图中这样有规律的排序，使得结构图可用来探索具有某种所需结构类型的新赝二元合金。例如，飞机工业中正在寻找具有立方 L1 (Cu_3Au)结构类型的重量轻的新型钛-铝基合金，这种结构的力学性质可能比脆性的非立方 Ti_3Al 或 $TiAl_3$ 二元系较好(Liu 等，1989；Subramanian 等，1989)。磁体工业正找寻具有四方结构 $BaCd_{11}$，$ThMn_{12}$或 $NaZn_{13}$类型的新型稀土-铁基合金，以便作为优良而价廉的永磁体(Mooij 和 Buschow，1987；Pettifor，1988b)。结构图启示我们，哪些合金元素可能使母体二元相由其给定的结构域移向邻近的具有所期望的结构类型域。然而唯象学的结构图只能起到有限的作用。它们既不能预先保证所期望的赝二元化合物一定稳定(而不是形成另一种化学计量比不同的相邻相)，即使这种赝二元化合物稳定，也不能保证它具有所需的物理性质(Pettifor，1991)。因此需要一种更加基本的，对相稳定性的量子力学理解。

• p. 76 •

2.3 从头开始计算预测晶体结构

2.3.1 局域密度泛函理论

一个给定的相采取什么晶体结构，这直接取决于组成原子之间的键合。因此，为要提供关于结构的基本理论，必须理解那些将原子维系在一起的价电子的行为。然而，描述固体中电子的理论是用一种与我们日常经验迥然不同的概念框架表达的。因为支配电子微观世界的是量子力学而并非我们比较熟悉的牛顿经典力学。量子理论家不是求解牛顿运动方程，而是求解如下的薛定谔方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v(r)\right]\psi(r) = E\psi(r) \tag{2-1}$$

式中，$\nabla^2=\partial^2/\partial x^2+\partial^2/\partial y^2+\partial^2/\partial z^2$，$m$ 是电子质量，$\hbar$是普朗克常量除以 2π。$-(\hbar^2/2m)\nabla^2$ 项代表具有能量 E 的电子的动能，$v(r)$代表势能。$\psi(\boldsymbol{r})$是电子的波函数，而$|\psi(r)|^2$ 反映在某处 $\boldsymbol{r}=(x,y,z)$找到电子的概率密度。

薛定谔方程的威力在对氢原子求解方程(2-1)时充分显示出来。正如大家熟知的(参见如 Schiff，1968)，只有当波函数 ψ 用三个独特的量子数 n，l 和 m 表征时，方程的解才存在。第四个量子数，即代表自旋的量子数 m_s 是由方程(2-1)的相对论推广式产生的。这样一来，薛定谔方程直接为存在不同的电子轨道壳层从而导致周期表的化学规律打下了基础。

然而，仍然存在如何解多体问题薛定谔方程的问题。当原子组成固体时，会遇到此种多体问题(参见 Cottrell，1988)。1928 年 Hartree 提出一种最简单的假定，即假设各个电子的运动是相互独立的，因而每个电子感受到的是所有其它电子所造成的平均电场加上离子晶格的势场。然而，这种近似未能描绘原子之间的键合。例如，对铝中键合的计算值比实验观测值小了两个多数量级。1930 年 Fock 推广此理论，进一步考虑到泡利不相容原理，该原理规定不可能有两个电子处在同一量子态。这就自动地引入了具有相同自旋量子态的，自旋互为平行的电子之间的关联作用。可惜的是，Hartree-Fock 近似仍然有较大的误差，因为自旋反平行的电子之间的关联作用被忽略了。例如，由于这种误差，计算出的金属电子比热随温度的变化关系为 $T/(\log T)$，而实验上金属比热呈现简单的线性温度依赖关系。但是，正如 Hume-Rothery 在他的“大学生用的冶金学原子理论”教科书前言所指出的，要超过 Hartree-Fock 近似在当时似乎很难(Hume-Rothery，1962)。

• p. 77 •

两年后出现突破，即 Hohenberg，Kohn 和 Sham 证明了多体系统的基态总能量是电子密度的泛函(Hohenberg 和 Kohn，1964；Kohn 和 Sham，1965)。这个看似简单的结果由于将焦点放在电子密度而不是多体波函数上，使他们得以推导出有效的薛定谔方程，该方程直接类似于 Hartree 方程，只是其中每个电子受到一种迭加的吸引势作用。密度泛函理论原则上考虑了电子之间的所有关联作用，因而一个给定的电子总是被一个互不相容区或其他电子不得进入的空洞(hole)所包围。实际上这空洞的准确形状仍是未知的。因此，Hohenberg，Kohn 和 Sham 建议将这个精确的空洞用处于均匀自由电子气中一个电子应有的空洞代替，该均匀自由电子气的密度等于给定电子在任意特定瞬间所看到的局域密度。这就是所谓局域密度泛函(LDF)近似。关于 LDF 近似的基础、应用及局限性的较近期的评述文章和书籍有：Lunquist 和 March(1983)，Callaway 和 March(1984)，Jones 和 Gunnarsson(1989)以及 Parr 和 Yang(1989)。

在 LDF 理论，有效的单电子薛定谔方程可写为如下形式：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{\rm H}(\boldsymbol{r}) + v_{\rm xc}(\boldsymbol{r})\right]\psi_i(\boldsymbol{r}) = E_i\psi_i(\boldsymbol{r}) \tag{2-2}$$

其中 $v_{\rm H}(\boldsymbol{r})$是因离子和所有电子的平均静电场所引起的一般 Hartree 势，$v_{\rm xc}(\boldsymbol{r})$是由于第 i 电子周围的互不相容区或交换关联空洞所引起的吸引势。Slater(1951)提出一个简单的物理论点，认为后一种势的大小在一级近似下随$[\rho(\boldsymbol{r})]^{1/3}$而变，$\rho(\boldsymbol{r})$是局域密度，即

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 \tag{2-3}$$

求和中 i 遍及所有被占的电子态。

总能量不能简单地写成所有占态的单电子能量 E_i 之和，因为第 i 电子的本征值 E_i 包含了与第 j 电子的互作用势能，对 j 电子也是如此。E_i+E_j 中对 i 与 j 电子的库仑相互作用能计算了两次。因此，总的 LDF 能量应为

$$U = \sum_i E_i - \frac{1}{2}\iint \frac{e^2\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}\quad d\boldsymbol{r}' - \int\rho(\boldsymbol{r})\{v_{\rm xc}[\rho(\boldsymbol{r})] - \varepsilon_{\rm xc}[\rho(\boldsymbol{r})]\}d\boldsymbol{r} + U_{\rm ion\ ion} \tag{2-4}$$

式中，e 是电子电荷，ε_0 是自由空间的介电常数，$\varepsilon_{\rm xc}(\rho)$是密度为 ρ 的均匀电子气中每个电子的交换与关联能，$v_{\rm xc}(\rho)$是列入式(2-2)中的交换关联势。式(2-4)中第二项和第三项已

分别对库仑能和交换关联能的双次计入进行了修正。最后一项代表离子与离子间的库仑相互作用。

· p. 78 ·

为了求得能带结构 E_k 从而求得晶态固体的总结合能 U，必须精确求解 LDE 薛定谔方程。为此需要庞大的计算机程序，这种程序往往建立在赝势(pseudopotential)，缀加平面波(augmented plane waves)或松饼罐(muffin tin)轨道基础上。有兴趣的读者可参考本套丛书的第 3、4 卷第一章关于这些基本原理计算技术的详细讨论。本章中我们介绍这些精确的基本原理计算的某些选例结果，然后在比较简单而更直观的近自由电子(NFE)和紧束缚(TB)近似模型内讨论结构趋向的根本原因。

2.3.2 元素

关于 LDF 理论能可靠地预言结构的能力，图 2-6 的 3d 过渡金属结合能曲线提供了极好范例(Paxton 等，1990)。这些曲线是从基本原理计算得出的，唯一需要输入计算机的仅是原子序数和晶体结构。后者的选择范围从密堆积结构类型的 f. c. c.，b. c. c. 和 h. c. p.，经过比较开放的简单六方和简单立方晶格，直到配位数为 4 的金刚石立方结构类型。计算中忽略块体内的磁性贡献。我们看到，图 2-6 预言了横过非磁性 3d，4d 和 5d 过渡金属系列的熟知的结构趋向，即从 h. c. p. →b. c. c. →h. c. p. →f. c. c.（参见表 2-1 中 $\mathscr{M}$ 数由 49 至 72）。

LDF 结合能曲线的准确性可从表 2-2 判断，表中给出理论预测的结合能，平衡原子体积及体模量与实验值的对比(Paxton 等，1990)。由表显然可见，结合能被大幅度地高估了，如对 Sc 提高了 25%，而到 Mn 则增加到 60%。此误差的来源可能是由于 LDF 近似中对自由原子的处理不好(参见如 Jones 和 Gunnarsson，1989)。当然，结合能是式(2-4)所表示的固体能量与孤立的自由原子能量之差。幸好在材料科学中我们关心的往往是预测一种块体相相对于另一块体相的相对稳定性，因而自由原子态没有直接的意义，各种块体相 LDF 总能量的系统误差可相互抵消。这点可从图 2-6 对非磁性 3d 元素正确的结构预测中看出。下一节中我们还可见到其它例证，如 LDF 预测的生成热与实验值很符合。

· p. 79 ·

表 2-2　3d 过渡元素的平衡原子体积 Ω_0、结合能 U_{coh} 及体模量 K 的理论值和实验值对比(根据 Paxton 等，1990)

元素	结构	Ω_0(Å^3)		U_{coh}(eV/atom)		K(Mbar)	
		理论值	实验值	理论值	实验值	理论值	实验值
Sc	h. c. p.	23.0	25.0	4.87	3.93	0.6	0.44
Ti	h. c. p.	16.8	17.7	5.98	4.86	1.2	1.05
V	b. c. c.	13.0	13.8	5.83	5.30	2.0	1.62
Cr	b. c. c.	11.2	12.0	4.58	4.10	2.8	1.90
Mn	h. c. p.	10.6	12.2	4.61	2.98	2.9	0.60
Fe	h. c. p.	10.3	11.8	5.90	4.29	3.0	1.68
Co	f. c. c.	10.4	11.1	5.96	4.39	2.6	1.91
Ni	f. c. c.	10.9	10.9	5.29	4.44	2.0	1.86
Cu	f. c. c.	11.9	11.8	3.89	3.50	1.6	1.37

从表2-2我们还可看到，从这系列的贵金属一端往上，平衡体积的理论值约小了

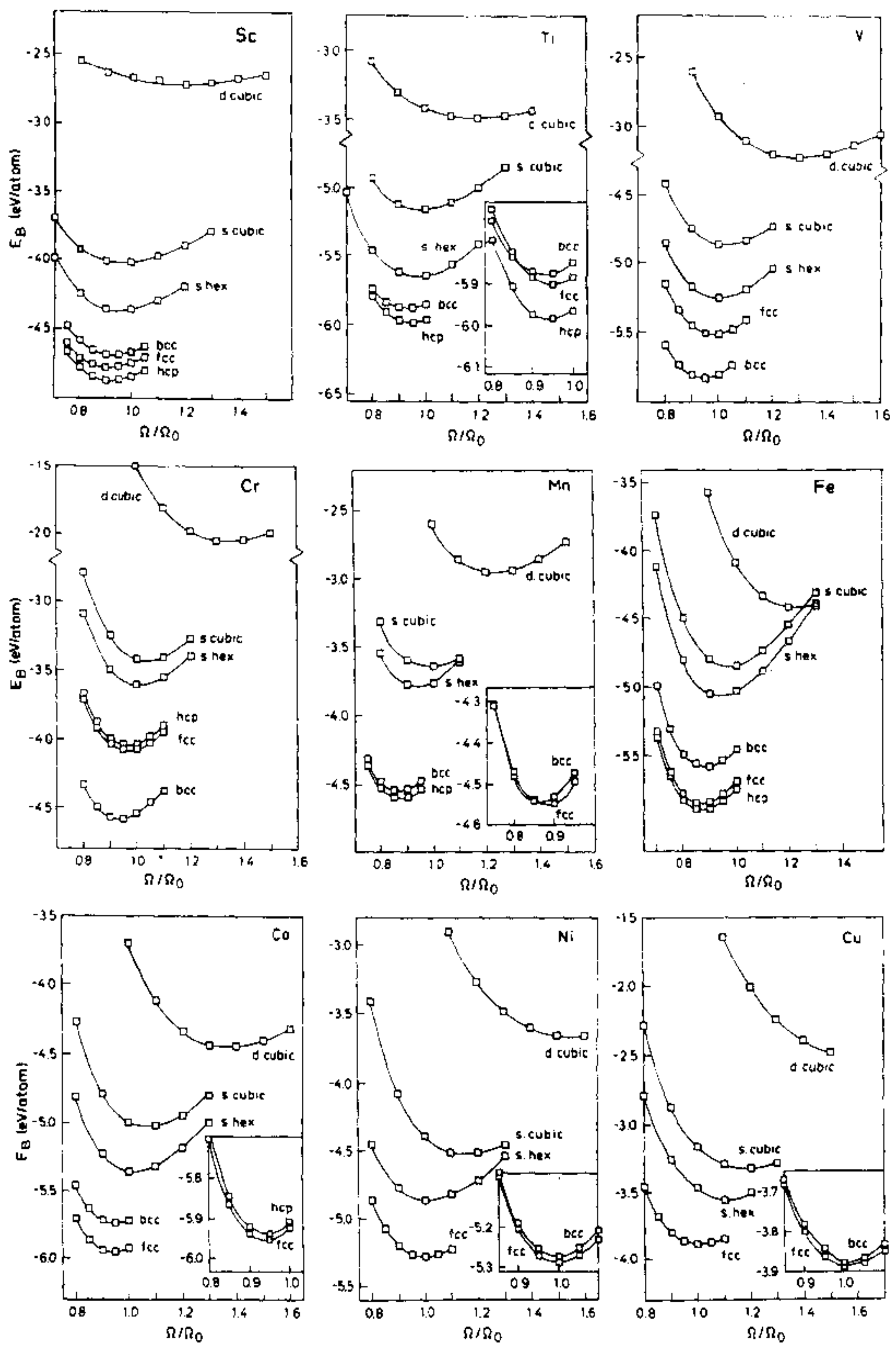


图 2-6　非磁性状态的 3d 过渡元素的理论计算 LDF 结合能曲线
[获准由 Paxton 等,(1990)复制]。Ω/Ω_0 是原子体积与其平衡值之北

10%。图 2-7(a)表明,铁磁元素 Fe,Co 和 Ni 的原子体积比预期大,这点可以通过在 LDF 计算中计入自旋极化而得到部分地解决(Janak 和 Williams,1976)。这种计算所得到的磁矩与实验结果很一致。最后我们可看到,非磁性过渡元素的体模量误差可接近 35%。正如图 2-7(b)所指出的,对于 Mn 和 Fe 所观察到的极大差异主要是磁性的原因。

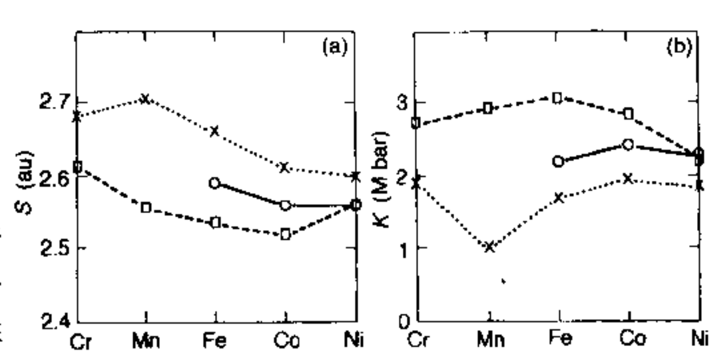


图 2-7 磁性 3d 过渡金属的平衡 Wigner Seitz 半径 S(图 a)及体模量 K(图 b)、叉符号。圆圈及方符号分别是实验值,自旋极化 LDF 计算值和非磁性 LDF 计算结果(根据 Janak 和 Williams,1976)

对于 sp 键合元素曾经算出与图 2-6 相似的曲线。例如,Yin 和 Cohen(1982)在其经典的论文中曾正确地预言,对于硅和锗,金刚石立方晶格比金刚石六方晶格更稳定。再者,在压力下向 β Sn 的转变也如所预期地再现了。他们还发现,如所预期的对碳而言石墨结构比金刚石立方结构还稳定 1kJ/mol,而对硅而言则相反,后者比前者更稳定,结合能相差 70kJ/mol(Yin 和 Cohen,1983)。对于 sp 键合元素,其结合能、平衡晶格常数和体模量的 LDF 计算值的准确性比对于 sd 键合过渡金属好得多。将表 2-3 的 C,Si,Ge(金刚石立方结构)结果与表 2-2 的 3d 过渡元素结果对比便可看出这点。

表 2-3 具有金刚石结构的 sp 键合元素 C、Si 和 Ge 的平衡晶格常数 a、结合能 U_{coh} 及体模量 K 的理论值与实验值比较(根据 Yin 和 Cohen,1982,1983)

元素	a(Å³)		U_{coh}(eV/atom)		K(Mbar)	
	理论值	实验值	理论值	实验值	理论值	实验值
C	3.60	3.57	7.57	7.37	4.41	4.43
Si	5.45	5.43	4.67	4.63	0.98	0.99
Ge	5.66	5.65	4.02	3.85	0.73	0.77

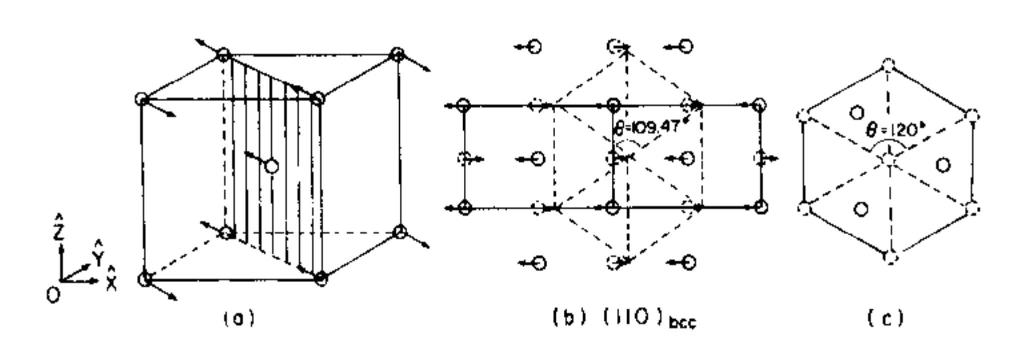
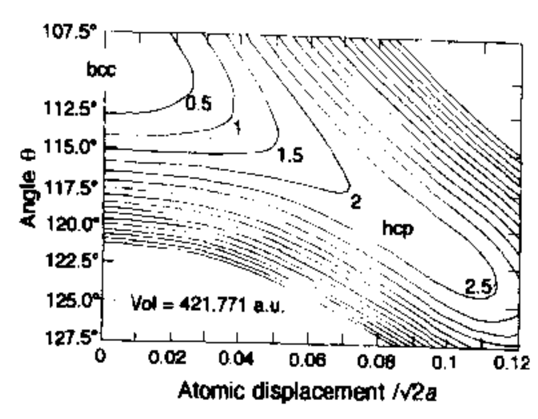
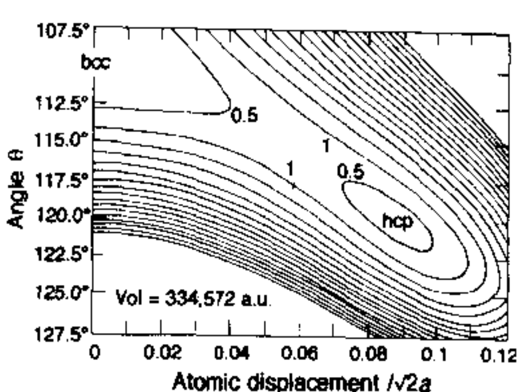


图 2-8 b.c.c.到 h.c.p.相变的说明图。(a)和(b)中的箭头指示 b.c.c.晶格中与 T_1 N 点声子模的极化矢量相对应的原子位移。经一最后的长波切变使角度由 109.47°变为 120°,得到如图(c)的 h.c.p.晶格[获准由 Ho 和 Harmon(1990)复制]





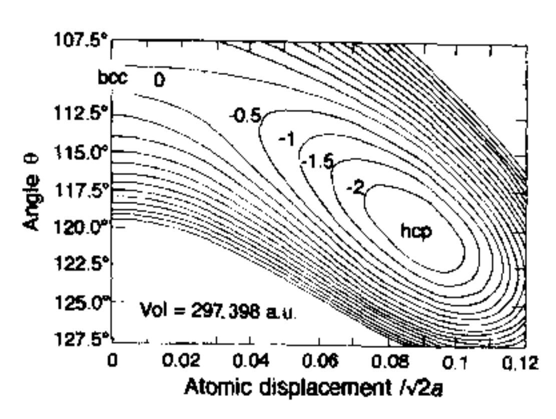


图 2-9　LDF 计算的钡的等能线图--能量作为原子位移 δ(与 T_1N 点声子模相对应)和切变运动的 θ 角的函数。上、中、下图分别对应于体积为 Ω_0，$0.793\Omega_0$ 和 $0.705\Omega_0$，Ω_0 是常压下测量的平衡体积。等能线的间隔是 0.5mRy/每单胞[获准由 Ho 和 Harmon(1990)文复制]

近来曾应用从头开始的 LDF 计算方法研究钡在绝对零度温度时在压力下由 b.c.c.向 h.c.p 的转变途径(Chen 等，1988；Ho 和 Harman，1990)。正如图 2-8 所示，b.c.c.向 h.c.p.的转变涉及与布里渊区边界的[110] T_1 声子模相对应的原子位移和一个附加的晶格切变(Burgers，1934)。图 2-8b 的虚线表明，这种 b.c.c.声子模的位移 $\delta=\sqrt{2}\,a/12$ 产生一种接近六角的几何形状，随后再经过一个切变使 θ 角从 109.47°变为 120°，便可达到如图 2-8c 所示的理想形状。图 2-9 显示钡分别在其平衡原子体积 Ω_0，$0.793\Omega_0$ 和 $0.705\Omega_0$ 条件下计算的总能量作为 δ 和 θ 两种坐标的函数的等值线。体积为 $0.705\Omega_0$ 与压强为 38.4kbar 相对应。由图可见，当 $\Omega=\Omega_0$ 时，顶上的等能线图显示 b.c.c.钡比 h.c.p.更稳定，与实验结果一致。然而，施加压力后，h.c.p.相的能量相对于 b.c.c.下降。中间的等能线图说明，当 $\Omega=0.793\Omega_0$ 时，两种结构的能量近似相等。二者间有一约 4meV/原子的能垒。下面的等能线图表明，在 $\Omega=0.705\Omega_0$ 时，能垒消失，b.c.c.相不再是亚稳的。预言的 $T=0$ 转变压强为 11kbar，对应于 b.c.c.和 h.c.p.晶格的焓相等。然而，在低温下系统不可能克服能垒，因此直到 T_1N 点的声子模在 31kbar 压力下软化为止，b.c.c.相可能仍是亚稳的。实验发现相变发生在室温和 55kbar 下，因此 LDF 预言的压强似乎太低，这反映了密度泛函理论的局域近似的内禀误差(参见表 2-2 及表 2-3)。

・p.81・

2.3.3　化合物

LDF 理论预测金属间化合物生成热和绝对零度结构稳定性的可靠性的一个好范例是铝锂系统。由于航空航天应用的轻质量铝锂合金的成功发展，这个系统近年来处于显著地位。图 2-10 给出其各种有序结构相对于f.c.c.或 b.c.c.晶格的生成热的 LDF 理论计算结果(Sluiter 等，1990)。图 2-2 的 AB 结构图表明，用门捷列夫坐标($\mathscr{M}_{Li}=12$，$\mathscr{M}_{Al}=80$)标出的 LiAl 落在 B32(NaTl)小区。另一方面，$LiAl_3$ 和 Li_3Al 是亚稳相，在 AB_3 结构图(图

2-5)中它们分别接近 $L1_2(Cu_3Au)$和 $D0_3(BiF_3)$的边界。由图 2-10 可见,LDF 生成热计算结果确实预言 B32 的 LiAl 相比 B2 或 $L1_0$ 的等原子相更稳定。再者,由于 B32 相的稳定性极强,其相邻的 $L1_2$ $LiAl_3$ 相和 $D0_3$ Li_3Al 相是亚稳的。

• p. 82 •

另一类重要的金属间化合物是钛铝系统。图 2-11 表示各种不同的有序结构相对于 f. c. c. 晶格或 h. c. p. 晶格的生成热 LDF 计算结果(van Schilfgaarde 等,1990)。我们看到,理论正确地预言了 Ti_3Al 和 $TiAl_3$ 的最稳定基态结构,即分别为六角的 $D0_{19}$和四角的 $D0_{22}$。再者,图 2-11 还表明虽然亚稳的立方 $L1_2$ 相很靠近 $TiAl_3$ 的基态能量,但与 Ti_3Al 的基态能量则离得很远。这点可以说明如下事实:$TiAl_3$ 可通过适当添加合金元素成为立方赝二元化合物被稳定化,而 Ti_3Al 的立方相则从来不可能稳定化,尽管图 2-5 的唯象学 AB_3 结构图表明这是可能的(Liu 等,1989)。这范例说明基本原理 LDF 计算的重要性,即不仅可提供有关基态的信息(往往从实验上已知),也能提供关于亚稳相的信息(常常不能由实验直接得到)。

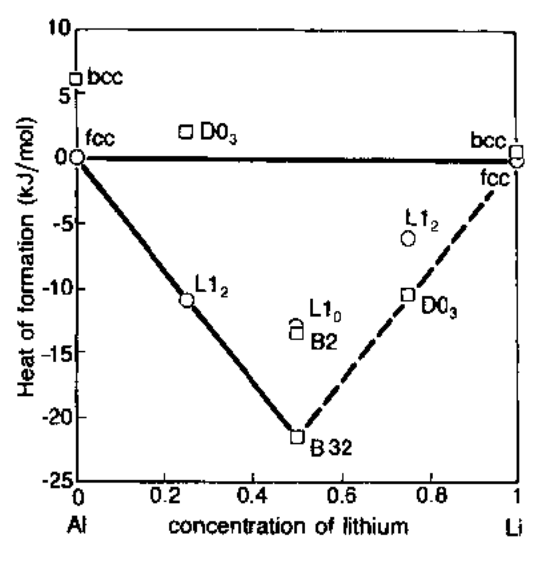


图 2-10 f. c. c. 基和 b. c. c. 基的锂铝有序化合物生成热理论预测值(根据 Sluiter 等,1990)

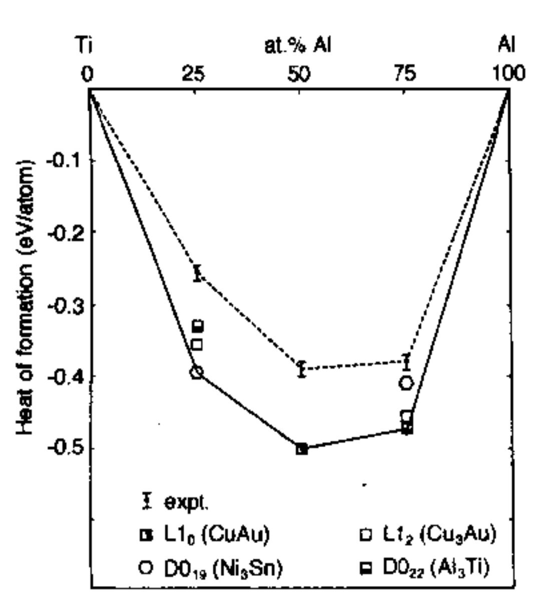


图 2-11 f. c. c. 基和 h. c. p. 基的钛-铝有序化合物的生成热理论计算结果(根据 van Schilfgaarde 等,1990)

• p. 83 •

与原来的预期相反,$TiAl_3$ 的立方赝二元相很脆,尽管它和延性的 Cu_3Au 和 Ni_3Al 单晶有相同的密堆积 $L1_2$ 晶体结构。这并不是由于添加合金元素的有害影响。看来,这是 AB_3 结构图中这个区域内的过渡金属三铝化物的内禀特征,因为 $ScAl_3$(具有 $L1_2$ 结构,见图 2-5)也是穿晶断裂的。为什么立方的三铝化钪和三铝化钛是脆性的,尽管它们和延性的 Ni_3Al 单晶有同样的晶体结构?它们的弹性常数可能提供一点线索。Fu 和 Yoo(1990)及 Fu(1989)最近曾用 LDF 理论计算这些常数,对于立方金属间化合物的理论计算值列于表 2-4,为比较起见同时还列出镍、铝及硅的实验数据。沿密排面滑移的相应切变模量与体模量之比,即 μ/k 列于表中最后一栏。这个量是判断一个尖锐裂纹是劈裂还是变钝的有效标准。Cottrell(1989)曾说明,延性的 f. c. c. 和 b. c. c. 金属一般有 $\mu/k\leqslant0.4$,而脆性立

方金属的 $\mu/k\geqslant0.5$。由表 2-4 我们可看到，金属间化合物 Ni_3Al 满足延性判据 $\mu/k\leqslant0.4$，而三铝化物 $TiAl_3$ 和 $ScAl_3$ 则不满足(Cottrell，1991)。

• p. 84 •

表 2-4　三种 $L1_2$ 结构的金属间化合物的弹性常数 C_{ij}，理论计算值[$C'=(C_{11}-C_{12})/2$；关于 μ/k 参见正文]与 Ni、Al、Si 和 Ni_3Al 的实验值(加括号)比较(根据 Fu 和 Yoo，1989；Fu 1990)

	C_{11} ($10^{11}N/m^2$)	C_{12} ($10^{11}N/m^2$)	C_{44} ($10^{11}N/m^2$)	各向异性 C_{44}/C'	Cauchy 压强 $C_{12}-C_{44}$ ($10^{11}N/m^2$)	μ/K
Ni	[2.61]	[1.51]	[1.32]	[2.41]	[0.19]	[0.36]
Al	[1.14]	[0.62]	[0.32]	[1.23]	[0.30]	[0.35]
Si	[1.66]	[0.64]	[0.80]	[1.57]	[−0.16]	[0.59]
Ni_3Al	2.35	1.45	1.32	2.93	0.13	0.33
	[2.30]	[1.49]	[1.32]	[3.25]	[0.17]	[0.30]
$TiAl_3$	1.77	0.77	0.85	1.70	−0.08	0.53
$ScAl_3$	1.89	0.43	0.66	0.90	−0.23	0.77

前过渡金属三铝化物的 μ/k 值大，反映键合角度特征的重要性，这点可由表中的 Cauchy 压强 C_{12}-C_{44}值看出。元素的金属镍，金属铝和金属间化合物 Ni_3Al 的 Cauchy 压强均为正值，而三铝化物的则为负值，与硅相似。这点反映了原子水平上的键合性质。假如键合可用简单的原子对势(例如 Lennard-Jones 势)描述，则 Cauchy 压强将为零。假若键合是更加金属性的，即球形的原子嵌入在其周围近邻的电子气中，则 Cauchy 压强将为正值(Johnson，1988)。负的 Cauchy 压强往往指示键的角度特征。图 2-12 给出钛铝化合物键合

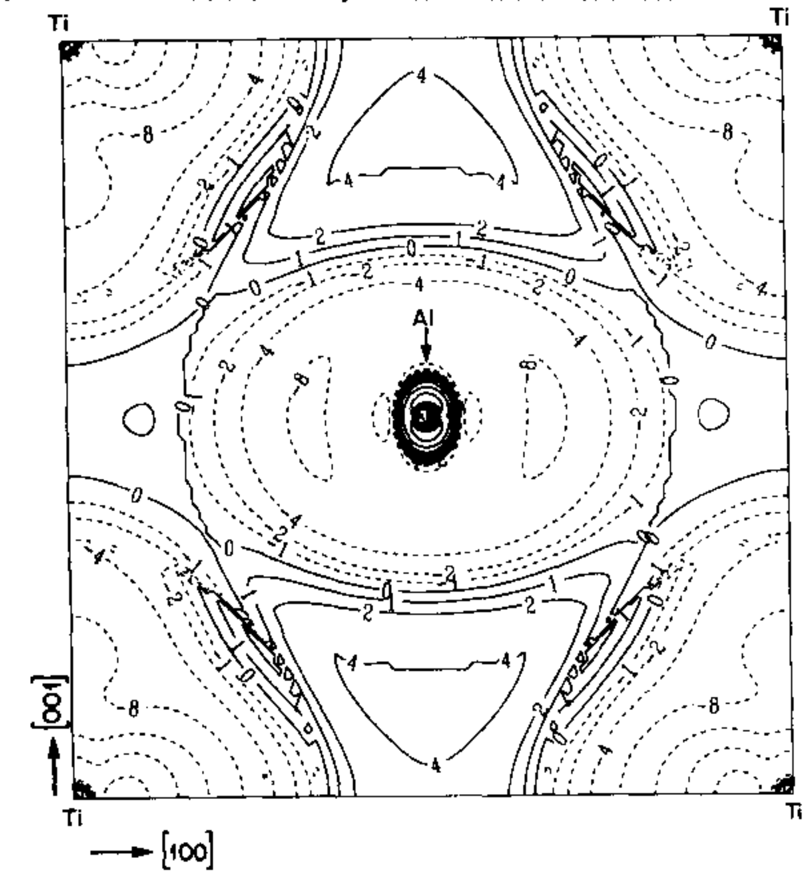


图 2-12　TiAl $L1_0$ 相的键电荷密度理论计算分布。注意当组分原子聚在一起形成固体时，电子电荷由 Al 和 Ti 位流出(对应于负的等密度线，即虚线)，进入两种位置之间的键合区(对应于正的等密度线，即实线)。电荷密度等值线的单位是 10^{-3} 电子/(原子单位)^3[获准由 Fu (1990)复制]

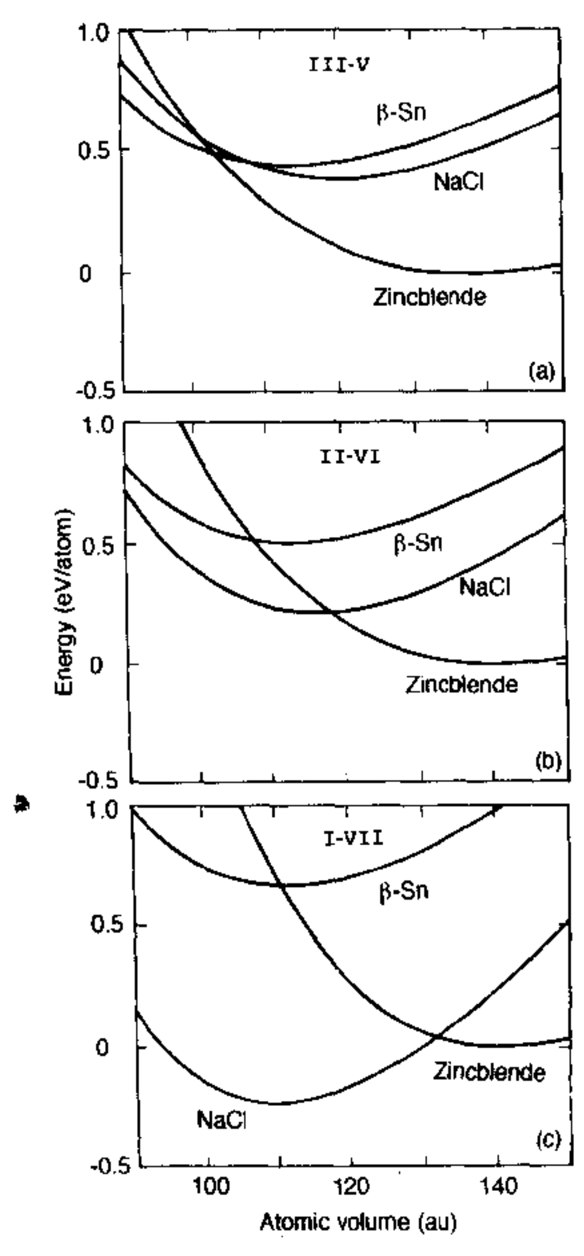


图 2-13 原型的(a)Ⅲ-Ⅴ族,(b)Ⅱ-Ⅵ族,(c)Ⅰ-Ⅶ族八重化合物相对于闪锌矿,NaCl 和 βSn 三种结构类型的结合能曲线(根据 Chelikowsky 和 Burdett,1986)

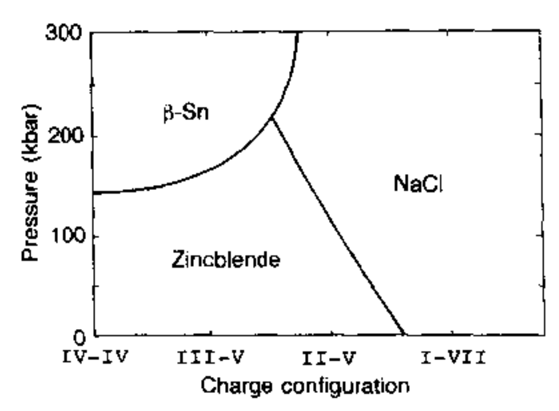


图 2-14 sp 价键八重化合物的示意性相图(根据 Chelikowsky 和 Burdett,1986)

角度特征的直接证明,该图显示 $L1_0$TiAl 相的 LDF 键电荷密度(Fu,1989)。由图可见,强 pd 键发生在铝和钛的(001)单层之间的[001]方向。这与镍铝化合物,例如 Ni_3Al 很不相同,其中价电子电荷密度是更为球形对称地环绕镍原子位。

• p. 85 •

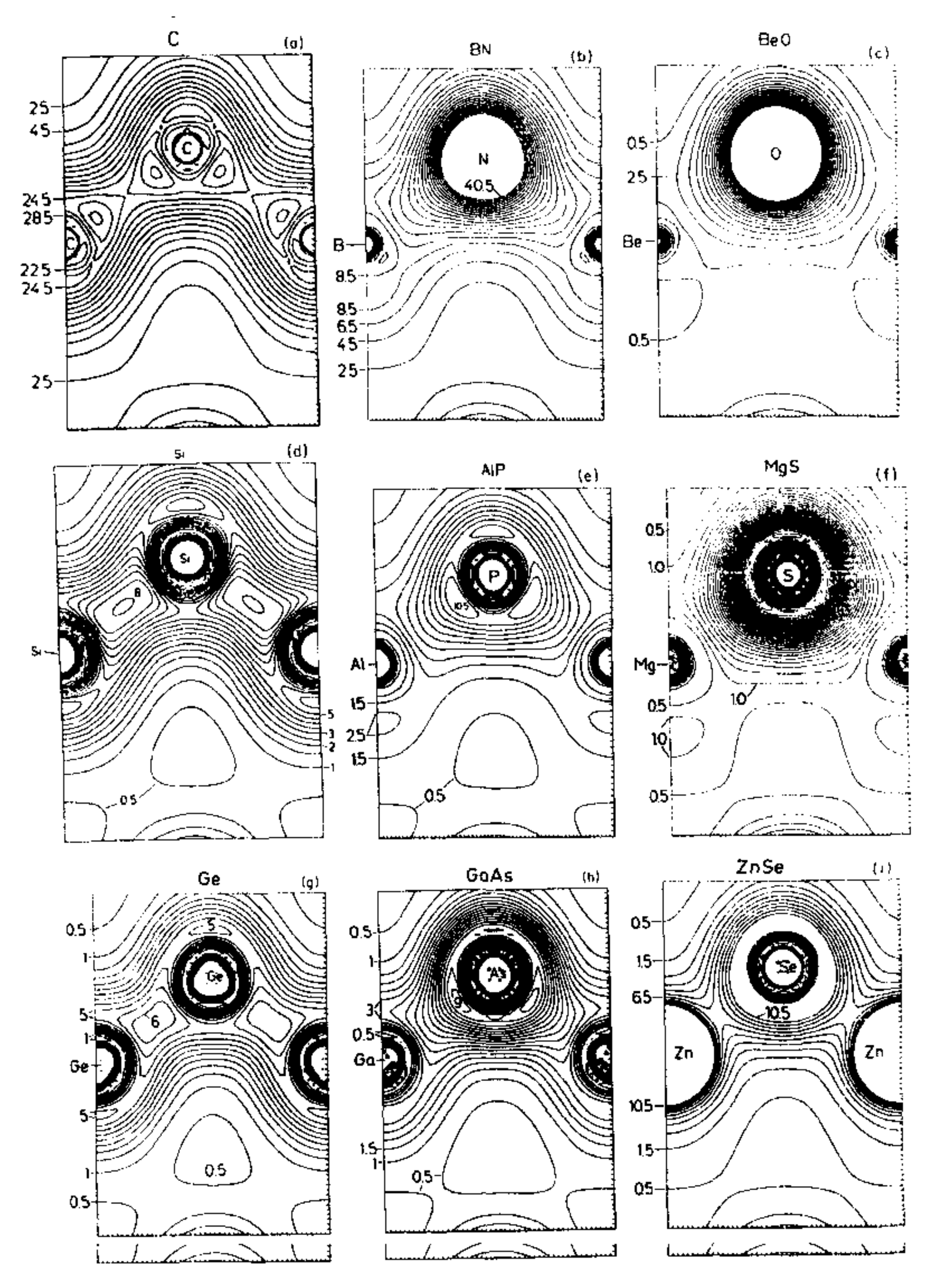
为了理解 sp 价键的八重化合物(octet compound[1])A^NB^{8-N}的行为,讨论配位数为四的闪锌矿和配位数为六的岩盐或 βSn 结构之间的竞争是个中心问题(Phillips,1973)。图 2-13a 给出具有三种不同结构类型的原型Ⅲ-Ⅴ族化合物 GaAs 的 LDF 结合能曲线(Chelikowsky 和 Burdett,1986)。计算正确地预言,四面体配位的闪锌矿结构是最稳定的。然而,下面的两个图表明,当用模型计算Ⅱ-Ⅵ族和Ⅰ-Ⅶ族化合物的行为时,随着离子性增加,最终实现了八面体配位的 NaCl 结构。此外,由图 2-13 还可见,在压力下Ⅲ-Ⅴ化合物转变为 βSn 结构,而Ⅱ-Ⅵ化合物转变为 NaCl 结构。AB 八重化合物的这种性质可以用图 2-14 的示意性相图明显表示。实验已观察到,除了 2p 价组元如 BN 之外,都满足这个相图。

• p. 86 •

1)指为满足 8 个价电子满壳层条件而形成的 A^NB^{8-N} 二元化合物——译者注

• p. 87 •

图 2-15 为相对于闪锌矿结构的 LDF 价电子密度分布(Christensen 等,1987)。由图可以看出从Ⅳ-Ⅳ族到Ⅲ-Ⅴ族到Ⅱ-Ⅵ族,半导体化合物的离子性增加。这种离子性的变化在图 2-15 第一行的 2p 键合化合物中尤其明显,第一图的碳为随角度而变的共价 sp^3 杂化键,到最后一个 BeO 几乎完全变为球形对称的离子性电荷云。比较Ⅲ-Ⅴ族的 BN 和



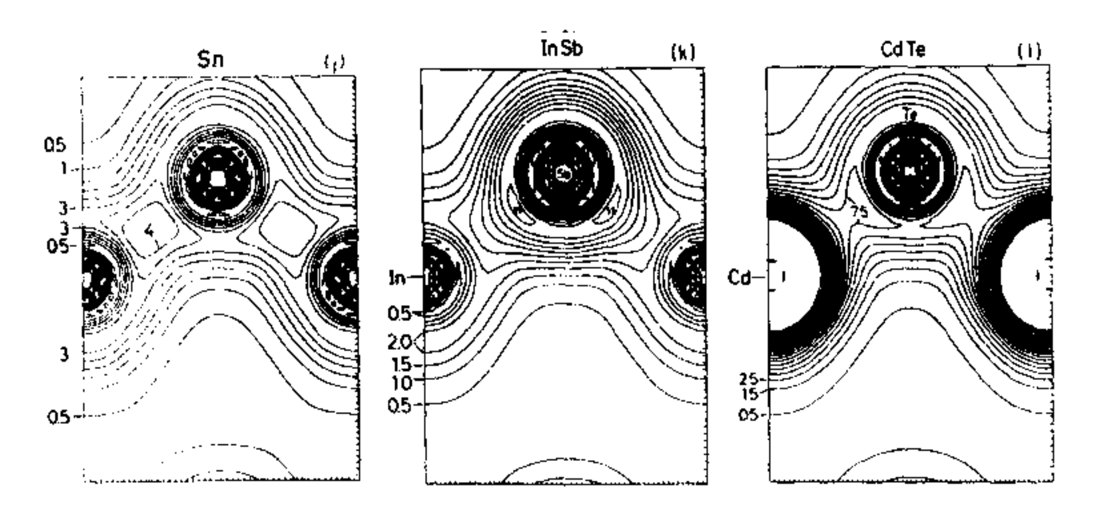


图 2-15　不同周期的Ⅳ-Ⅳ族，Ⅲ-Ⅴ族及Ⅱ-Ⅵ族八重化合物的(110)面内价电子电荷密度理论计算结果。电荷密度等值线的单位为 10^{-2} 电子/(原子单位)^3[获准由 Christensen 等(1987)复制]

GaAs，我们可见前者的离子性比后者强得多，因此 BN 不符合图 2-14 的示意性相图(前文已提到)就不足为奇了。

近来还曾用 LDF 理论研究了新的高温陶瓷超导钙钛矿的结构性质。Cohen 等(1989)曾发现，化学计量比的三元化合物 La_2CuO_4 的理论计算结果正确地预测其四方相的平衡原子体积，内结构参量及体模量。再者，他们的冻结声子计算(结果示于图 2-16)显示出已知的在布里渊区中心附近的氧 E_u 模的非简谐性和 X 点附近的倾转模式的不稳定性，后者驱使四方晶格发生正交畸变。稳定模式的振动频率与拉曼谱和中子散射数据极为一致。然而，我们必须强调指出，虽然 LDF 理论很好预测了结构特性，但这种局域近似未能描绘 La_2CuO_4 的反铁磁态，因此需要更好地处理电子间的关联(参见 Pickett，1989 的第十一节)。

• p. 88 •

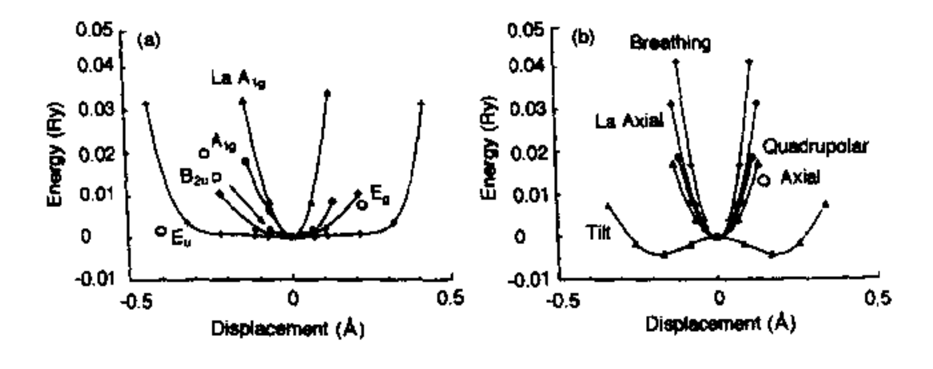


图 2-16　La_2CuO_4 理论计算能量随着冻结声子模振幅的变化：(a)布里渊区中心位移；(b)布里渊区角隅位移[获准由 Cohen 等(1989)复制]

2.4 近自由电子系统

2.4.1 简单金属元素

元素的 sp 键合简单金属的晶体结构趋向可以用近自由电子(NFE)近似来理解(参见 Cottrell, 1988)。图 2-17 是由 Moruzzi 等人(1978)用 LDF 理论计算的头四个周期的ⅠA 族,ⅡA 族,ⅡB 族和ⅢB 族金属的态密度 $n(E)$。我们可见,横过第二周期的 Na,Mg 和 Al 及ⅢB 族由上至下的 Al,Ga 和 In 都是很好的近自由电子金属,因为它们的态密度相对于自由电子态密度

$$n(E) = \frac{V}{2\pi^2}E^{1/2} \tag{2-5}$$

仅有很微小的扰动。式中 V 是晶体体积,采用原子单位,因而 $\hbar^2/(2m)=1$。因此它们的结构性质可用二级微扰理论很好地描述(参见 Harrison, 1966;Heine 和 Weaire, 1970;Hafner, 1989)。

由图 2-17 可见较重的碱金属 K 和 Rb 及碱土金属 Ca 和 Sr 的占态能级受到刚好在费米能以上的 3d 或 4d 未填充能带的影响。另一方面,ⅠB 族元素 Zn 和 Cd 的价态由于存在已填充的 d 带而强烈地畸变。尽管如此,Moriarty(1982,1983,1988)指出,这些金属仍然可以用二级微扰理论来处理,只要对未填充的或已填充的 d 带直接予以考虑。

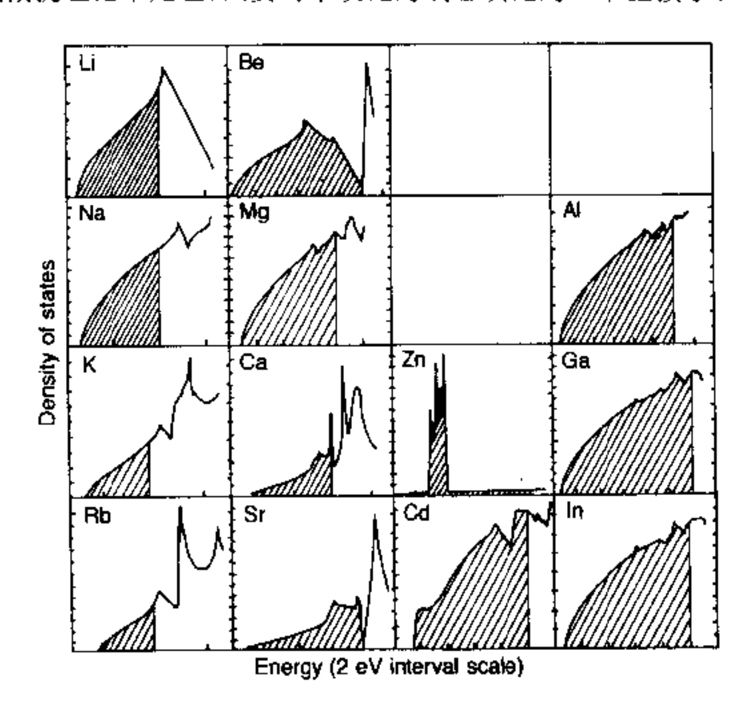


图 2-17 sp 键合简单金属的态密度(根据 Moruzzi 等,1978)

· p. 89 ·

这种类 NFE 的特性是由于离子芯对自由电子气的散射比所预期的弱得多(参见 Cottrell, 1988)。这弱散射是芯电子态对价电子施加正交性约束的直接后果。因此价电子被芯电子排斥出去,受不到此区内的强吸引库仑势。所产生的散射可以用赝势模型处理,例如

用如图 2-18 所示的极其简单的 Ashcroft(1966)空芯势来处理。该势的定义如下：

$$v_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{ion}}(r)=\begin{cases}0, & \text{当}\ r<R_c\\ 2Z/r & \text{当}\ r>R_c\end{cases} \tag{2-6}$$

式中，Z 是价数，R_c 是 Ashcroft 离子芯半径(离子芯内的势为零)，前置因子 2 是用原子单位表达的 $e^2/4\pi\varepsilon_0$。此势的傅里叶分量为

$$v_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{ion}}(q)=-\frac{8\pi Z}{\Omega q^2}\cos qR_c \tag{2-7}$$

式中，Ω 是原子体积。不存在离子芯($R_c=0$)时，傅里叶分量为负，如对吸引的离子势 $-2Z/r$ 所预期的。但在有离子芯处傅里叶分量的符号发生振荡，因而可能取正值。铝的受屏蔽势傅里叶分量 $v_{\mathrm{ps}}(q)$ 的振荡特征在图 2-19 中表示，其中采用的是比较复杂的 Heine-Aberenkov 赝势(Heine 和 Aberenkov，1964)。我们看到 f.c.c. 的布里渊区边界的傅里叶分量 $v_{\mathrm{ps}}(111)$ 和 $v_{\mathrm{ps}}(200)$ 确实很小(且为正值)，证明 NFE 近似的合理性。

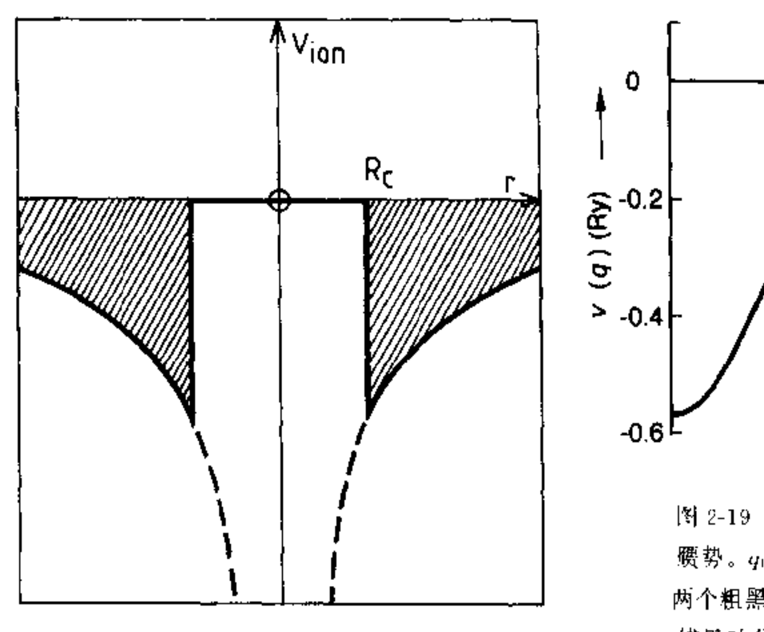


图 2-18 Ashcroft 空芯赝势

图 2-19 铝的 Heine Aberenkov 赝势。q_0 给出第一节点的位置。两个粗黑点标志布里渊区边界的傅里叶分量 $v_{\mathrm{ps}}(111)$ 和 $v_{\mathrm{ps}}(200)$

在二级微扰理论内占态的单电子能量 E_k(用原子数 N 归一化)之和可以写成：

$$\begin{aligned}U_{\mathrm{el}}&=\frac{2}{N}\sum_{k<k_F}E_k\\&=\frac{2}{N}\sum_{k<k_F}\left\{k^2+v_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{ion}}(0)+\sum_{G\neq0}\frac{|S(G)|^2|v_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{ion}}(G)|^2}{[k^2-(k+G)^2]}\right\}\end{aligned} \tag{2-8}$$

• p. 90 •

式中，k_F 为费米波矢量，k^2 是自由电子动能(用原子单位，因为 $\hbar^2/2m=1$)，前置因子 2 考虑到自旋的简并度，$S(\boldsymbol{G})$ 是与倒易点阵矢量 $\boldsymbol{G}$ 对应的结构因子。因此，这能量的结构相关部分(来自二级贡献)取如下形式：

$$U_{\mathrm{el}}^{(2)}=-\sum_{G\neq0}|S(\boldsymbol{G})|^2\ |v_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{ion}}(\boldsymbol{G})|^2\chi(\boldsymbol{G}) \tag{2-9}$$

式中 $\chi(\boldsymbol{q})$ 为 Lindhard 密度响应函数，即

$$\chi(\boldsymbol{q}) = -\frac{2}{\mathcal{N}}\sum_{k<k_F}[\boldsymbol{k}^2 - (\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})^2]^{-1}$$
$$= \frac{3Z}{2E_F}\left(\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x}\ln\left|\frac{1+x}{1-x}\right|\right) \tag{2-10}$$

E_F 为费米能，$x=q/2k_F$。由图 2-20 可见，这个响应函数在 $q=2k_F$ 处的斜率显示熟知的微弱对数奇异性。

总能量也必须包括两次计数的作用[参见式(2-4)]。这点使式(2-9)改变并给出所谓带结构能量(Heine 和 Weaire，1970)

$$U_{bs} = -\sum_{G\neq 0}|S(G)|^2|v_{ps}^{ion}(\boldsymbol{G})|^2\chi(\boldsymbol{G})\varepsilon^{-1}(\boldsymbol{G}) \tag{2-11}$$

式中，$\varepsilon(\boldsymbol{q})$是介电响应函数。因此我们看到，吸引性的能带结构能量的大小会对给定晶格的头几个倒易点阵矢量落在何处十分敏感(相对于图 2-19 的 q_0 而言，q_0 是离子赝势傅里叶变换第一个节点的位置)。由式(2-7)可得出，对于 Ashcroft 空芯赝势有 $q_0R_c=\pi/2$，即

$$q_0 = \frac{\pi}{2R_c} \tag{2-12}$$

Heine 和 Weaire(1970)曾令人信服地证明，镓、铟和汞采取畸变的结构，以便保证其最近邻倒易点阵矢量的大小不会接近 q_0，因而由式(2-11)可得到较大的，不为零的带结构能量。

然而，简单金属中的大多数结构趋向可以极其容易地在实空间内而不是以倒易空间的形式理解(Hafner 和 Heine，1983，1986；Hafner，1989；McMahan 和 Moriarty，1983；Moriarty，1988；Pettifor 和 Ward，1984)。结构能量决定于对中心对势 $\Phi(R)$求和。对于局域赝势，

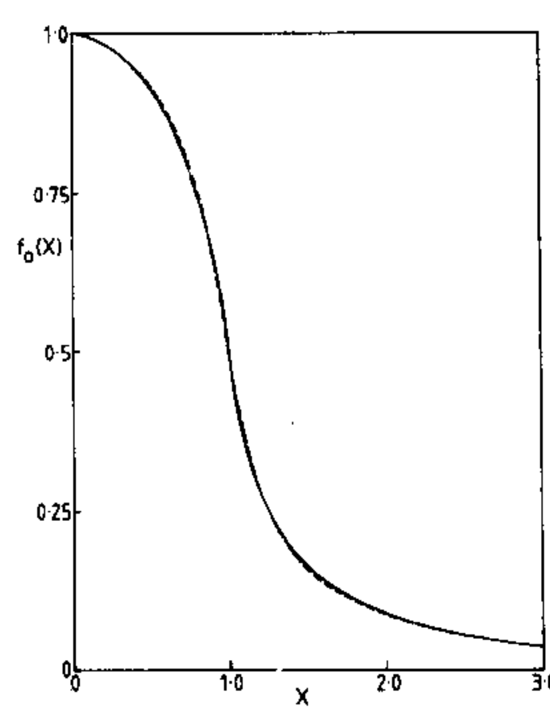


图 2-20 式(2-10)的 Lindhard 响应函数(实线)与用来获得式(2-16)的三项解析对势的近似响应函数相对比(根据 Pettifor 和 Ward，1984)

$$\Phi(R) = \frac{2Z^2}{R}\left\{1 - \frac{2}{\pi}\int_0^\infty[1-\varepsilon^{-1}(q)]\cdot\hat{v}_{ion}^2(q)\,\frac{\sin qR}{q}\mathrm{d}q\right\} \tag{2-13}$$

· p. 91 ·

$\hat{v}_{ion}(q)$是归一化的赝势矩阵元$[(\Omega q^2/(4\pi e^2Z)]v_{ps}^{ion}(q)]$。

这样一来，原子对势代表给定离子与距离 R 远处的另一离子及其屏蔽电子云之间的相互作用。式(2-13)可收缩成只有一项：

$$\Phi(R) = \frac{4Z^2}{\pi R}\int_0^\infty\hat{v}_{ion}^2(q)\varepsilon^{-1}(q)\,\frac{\sin qR}{q}\mathrm{d}q \tag{2-14}$$

Lindhard 函数在 $q=2k_F$ 的微弱对数奇异性引起很长程的 Friedel 振荡，因此对势的渐近式(Friedel，1952)为

$$\Phi(R) \sim A\frac{\cos(2k_F R)}{R^3} \qquad (2\text{-}15)$$

图 2-21 显示应用非局域赝势所得到的 Na、Al 和 Si 的原子对势(Moriarty 和 McMahan, 1982;McMahan 和 Moriarty, 1983)。对势相对于头几个最近邻层原子的振荡性质清晰可见。然而,这些最近邻振荡的起因并非 $2k_F$ 处的微弱对数奇异性(因为那是决定式(2-15)的很长程的渐近行为的),而是决定于图 2-20 中所示的响应函数的整体形状。将 Lindhard 函数写作有理多项式,则在金属密度条件下的对势可解析地表达为如下的阻尼振荡项之

• p. 92 •

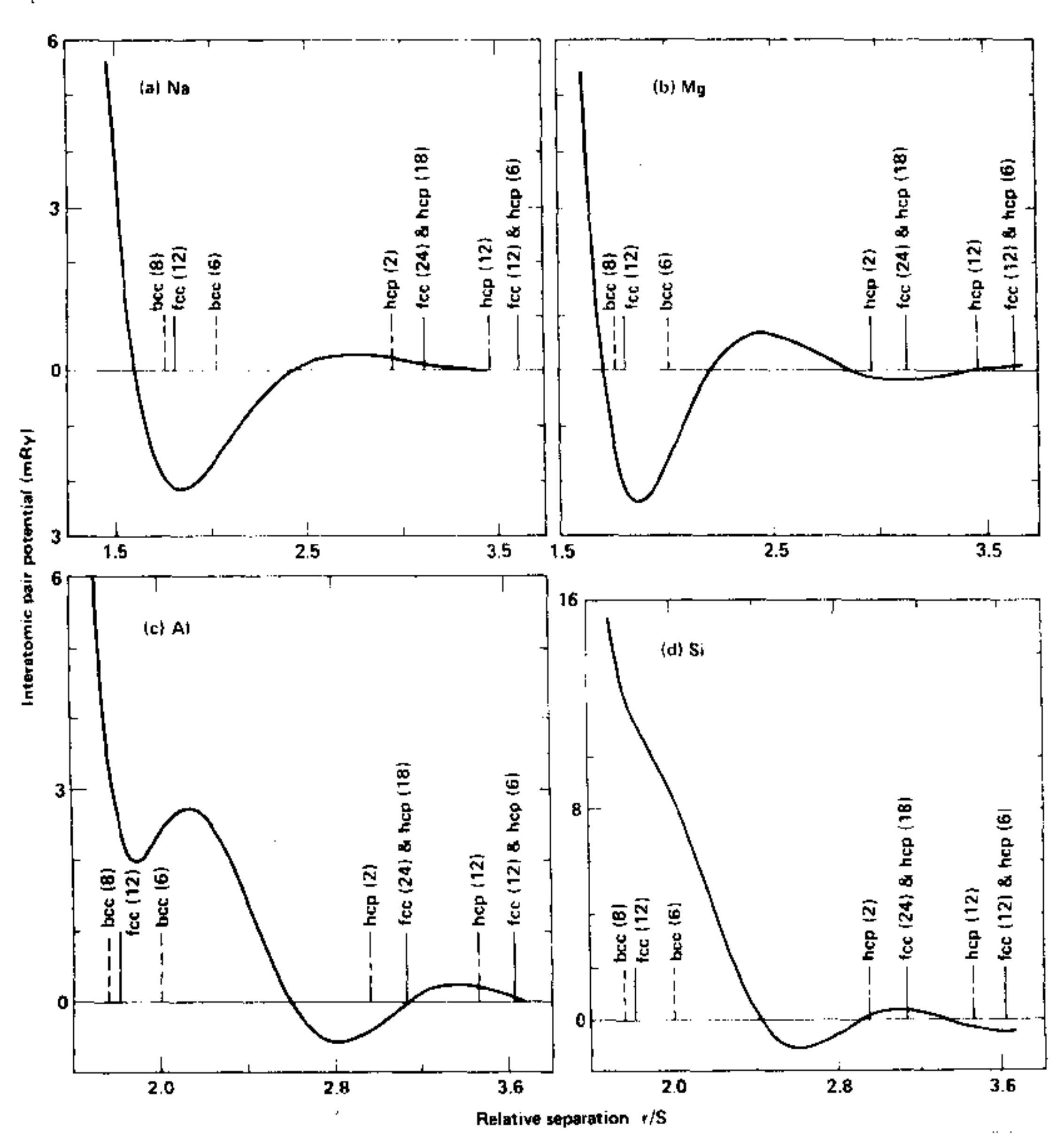


图 2-21 原子间对势与原子间距的关系:(a)Na,(b)Mg,(c)Al,(d)Si。原子间距以 Wigner-Seitz 半径 S 为单位。图中标出 f.c.c. 第一近邻和 b.c.c. 第一、第二近邻的位置。因为 f.c.c. 和理想的 h.c.p. 结构有相同的第一和第二近邻,它们的相对结构稳定性决定于如图中所标出的较远的近邻[获准从 McMahan 和 Moriarty(1983)复制]

和(Pettifor,1982)

$$\Phi(R)=\frac{2Z^2}{R}\sum_{n=1}^{\infty}\mathscr{A}_n\cos(2k_nR+\alpha_n)e^{-\kappa_nR} \tag{2-16}$$

波矢量 k_n 和屏蔽长度 κ_n^{-1} 只与自由电子气密度有关,而振幅 $\mathscr{A}_n$ 和相移 α_n 还与离子芯的性质有关。

图 2-22 表示保留式(2-16)的头三项并采用简单的 Ashcroft 空芯赝势所计算得到的 Na,Mg 和 Al 的原子对势(Pettifor 和 Ward,1984)。我们可见,总的对势反映了由 McMahan 和 Moriarty 计算的更精确的势(参见图 2-21)的特征行为。图 2-22 表明,全部三种金属都有一项排斥性的硬芯势 $\Phi_1(R)$(短划虚线),一项吸引性的最近邻贡献 $\Phi_2(R)$(长划虚线)和一项振荡的长程势 $\Phi_3(R)$(点线)。

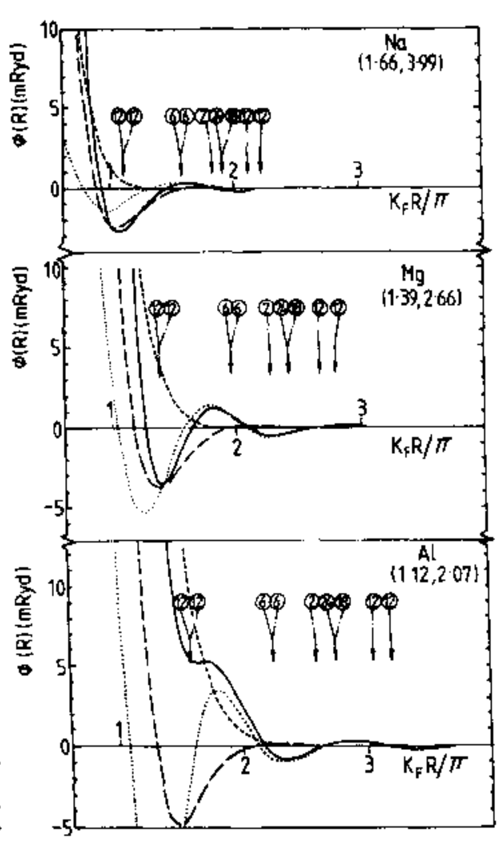


图 2-22 Na,Mg 和 Al 的解析原子对势(实线),其中短程、中程和长程项贡献分别用短划线、长划线和点线表示。箭头指出密堆积 f.c.c. 和理想 h.c.p. 晶格的十二个最近邻位置。图中还用原子单位写出每种金属的 R_c 和 r_s 值(R_c,r_s),r_s 是一个电子所占平均球体积的半径(根据 Pettifor 和 Ward,1984)

图 2-23 是对解析的对势求和得到的 f.c.c.,b.c.c. 和 h.c.p. 晶格之间的能量差别与相对体积 Ω/Ω_0 的函数关系(Ω_0 是实验的平衡原子体积)。正如 Moriarty 和 McMahan(1982)首先预言的,Na,Mg 和 Al 在压力下全都转变为 b.c.c.。Olijnyk 和 Holzapfel(1985)曾经在实验上证实 Mg 的这种转变,而且转变发生在0.5 Mbar 与 Moriarty 和 McMahan(1982)的理论预言相一致。

图 2-23 所显示的结构趋向是由势的长程贡献 $\Phi_3(R)$ 所驱动的(Pettifor 和 Ward,1983)。

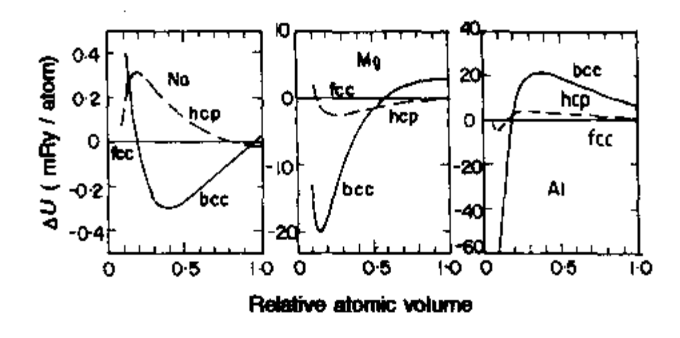


图 2-23 由解析的对势计算得到的 Na,Mg 和 Al 金属 b.c.c. 和 h.c.p. 晶格相对于 f.c.c. 晶格的能量与原子体积(相对于观测的平衡体积)的函数关系(Pettifor 和 Ward,1984)

在金属密度条件下，此项取如下形式：

$$\Phi_3(R) = A_3\cos(2k_3R + \alpha_3)\frac{e^{-\kappa_3 R}}{R} \tag{2-17}$$

其中 $k_3=0.96k_F$，$\kappa_3=0.29k_F$。费米波矢量 k_F 可以显式地用 Wigner-Seitz 半径 S 或一个电子所占平均球体积的半径 r_s 来表达，即

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 Z}{\Omega_0}\right)^{1/3} = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}\frac{Z^{1/3}}{S} = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}\frac{1}{r_s} \tag{2-18}$$

· p. 93 ·

k_3R 和 κ_3R 都与 $Z^{1/3}R/S$ 成正比，并且对给定的晶格结构取与 $Z^{1/3}$成比例的固定值。因而，对于给定的价数 Z，f. c. c. ，b. c. c. 和 h. c. p. 之间的结构稳定性是由相移 α_3 所控制的。对于 Ashcroft 空芯赝势，α_3 由下式给出：

$$\alpha_3 = \delta_3 - 2\tan^{-1}[\tan(2k_3R_c)\tanh(\kappa_3R_c)] \tag{2-19}$$

由于在金属密度条件下，δ_3 近似为恒定，由式(2-18)和式(2-19)可得出 α_3 近似地仅仅是 R_c/r_s 的函数。

图 2-24(a)表示由长程势 $\Phi_3(R)$引起的理论计算结构图(Z,α_3)(Wyatt 等，1991)。这结构图可用来解释图 2-23 给出的结构趋向。在压力下 R_c/r_s 增加，根据(2-19)这将引起 α_3 减小。因而，如图 2-24 中箭头所指，Na，Mg 和 Al 在压力下将全都向下移到相邻的 b. c. c. 区内，正如 Moriarty 和 McMahan(1982)最先预言的那样。另一方面他们还预言金属硅将在压力下由 h. c. p. 转变为 f. c. c. ，而这点已被 Duclos 等人(1987)在实验上证实。

· p. 94 ·

式(2-15)的渐近 Friedel 振荡是由于 Lindhard 函数在 $2k_F$ 处的微弱对数奇异性所引起的。假如在式(2-16)的解析势中仅保留头三个指数衰减项，则这些很长程的振荡将被忽略。因为，正如由图 2-20 可见到的，采用近似的响应函数使在离 $2k_F$ 很近处的陡峭斜率稍变平缓。因此，来自很远的原子对 Friedel 振荡的贡献只有在倒易点阵矢量 G 接近于 $2k_F$

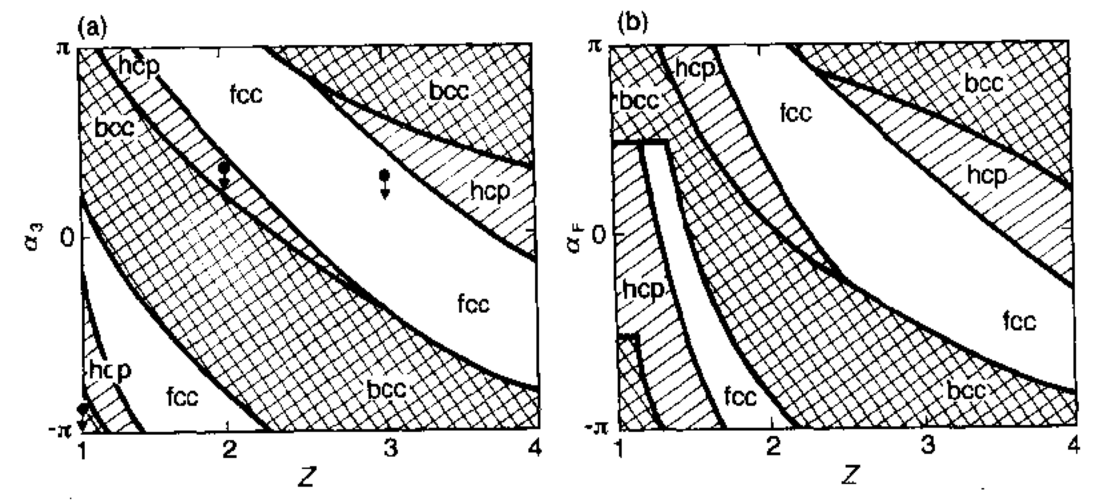


图 2-24 (a)由指数衰减势 $\Phi_3(R)$计算的结构图(Z,α_3)。三个黑点分别指出 Na，Mg 和 Al 对应于 $Z=1$，2 和 3 的相移 α_3 值，箭头指示在压力下相移改变的方向。左下角 h. c. p. 区下面的小三角形区是 b. c. c.（根据 Wyatt 等，1991）。(b)根据随距离倒数三次方而衰减的振荡势[参见式(2-20)]计算的结构图(Z,α_F)[根据 Krause 和 Morris，1974]

的情况下才能建设性地累加成为不可忽略的部分，从而明显地表现微弱对数奇异性。按照 Mott 和 Jones(1936)，$2k_F=G$ 所对应的电子原子比 e/a 为：f. c. c. 晶格为 1.36 和 2.09，b. c. c. 晶格为 1.48，h. c. p. 晶格为 1.14，1.36 和 1.65。因为图 2-20 中 Lindhard 函数在 $2k_F$ 附近的斜率比较陡，我们根据式(2-11)预期，相应晶格的稳定性比起用解析的三项势对电子原子比值略大于(或略小于)临界 e/a 值所计算的更大(或更小)，在临界 e/a 值处 $2k_F=G$。

图 2-24(b)表示由下式的势求和所计算的结构图：

$$\Phi_F(R) = A\frac{\cos(2k_FR+\alpha_F)}{R^3} \tag{2-20}$$

其中 Friedel 振荡项已推广到包含相移 α_F(Krause 和 Morris，1974)。我们看到，结构稳定性域的形貌与左图按照指数衰减势 $\Phi_3(R)$ 预测的相似。然而，我们也注意到结构图左边的多个边界在 $\alpha_F=0$ 附近已变得竖直得多。电子原子比或 Z 在控制结构稳定性中愈来愈占优势，这反映许多远距离原子的重要作用，它们在 $2k_F\simeq G$ 的贡献建设性地累加起来。

• p. 95 •

由图 2-17 可以预期，要理解二价碱土族 Ca 和 Sr，以及 Ⅱ B 族元素 Zn 和 Cd 的结构稳定性，必须在二级微扰理论中直接包含未充填或已充填的 d 带。图 2-25 描述 Ca 和 Zn 的对势(Moriarty，1983)。由图可见，未充填 d 带使 Ca 的势加深，从而使 f. c. c. 结构更稳定，而 Zn 中充填的 d 却阻止 $\Phi(R)$ 形成最近邻极小值，从而使理想 h. c. p. 晶格弛豫成为轴比大得多(1.86)的晶格。顺着 Ⅱ B 族往下，这种局域极小值的被抑制愈加明显，所以 Hg 对 b. c. c.，f. c. c. 和理想 h. c. p. 三种晶格都不稳定，如 $\Omega/\Omega_0=0.824$ 的图 2-26 所示(Moriarty，1988)。与实验一致，计算预言体心四方相 βHg 最稳定。汞的 α，β，γ 和 δ 相(简单立方，

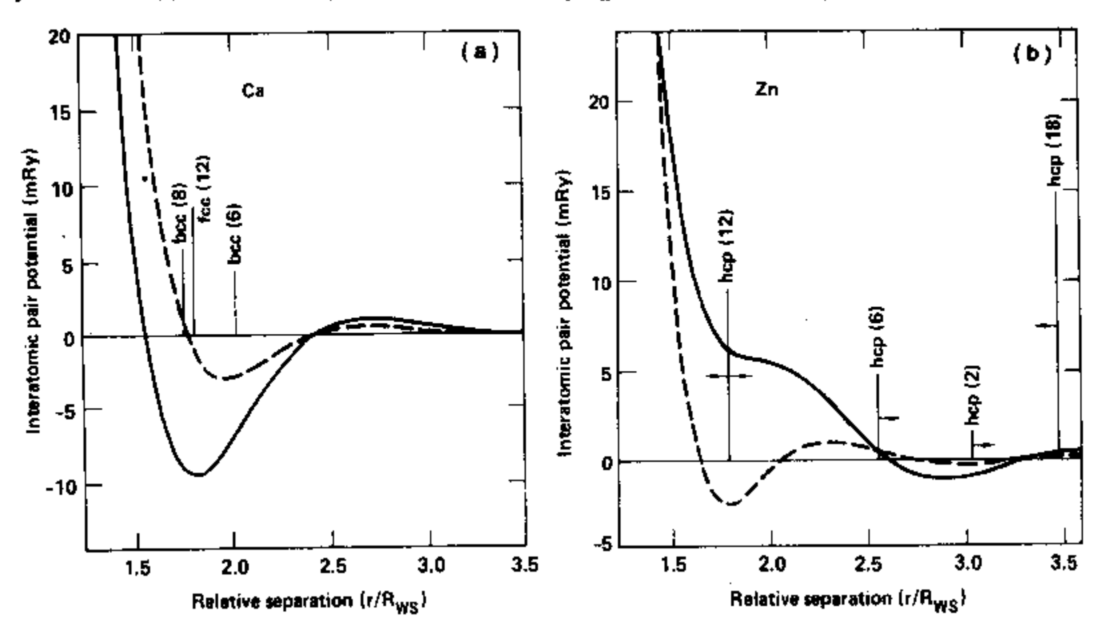
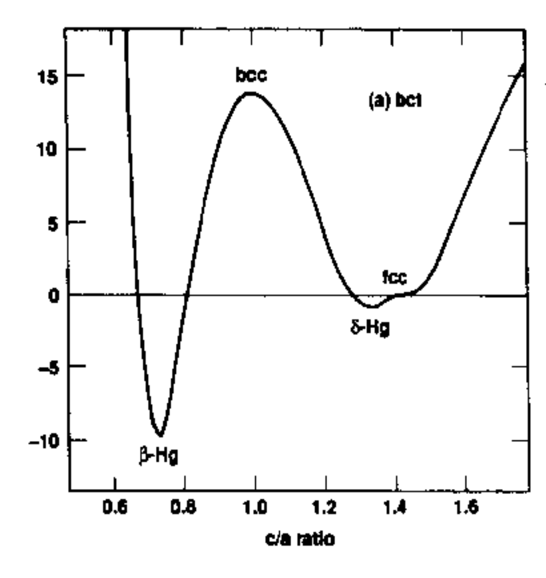


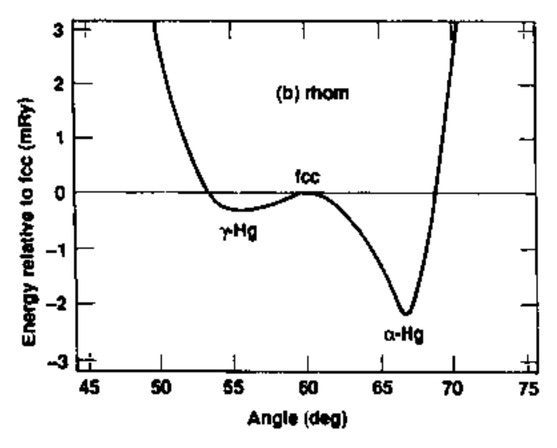
图 2-25 原子间对势曲线：(a)Ca，(b)Zn。实线和虚线分别对应于包含和不包含显式的 d 带贡献。左图标出 f. c. c. 最近邻，b. c. c. 第一和第二近邻位置。右图给出理想 h. c. p. 第一到第四近邻的位置，水平箭头指示当 c/a 轴比增加到理想轴比以上时近邻原子的移动方向。R_{ws}是 Wigner-Seitz 半径[根据 Moriarty (1983)；版权ⓒWiley 1983：John Wiley & Sons，Inc. 公司准予复印]

b. c. c. ,f. c. c. 和 h. c. p.)的相对稳定性对体积的函数关系示于 Moriarty(1988)的图 4。

Hafner 和 Heine(1983)曾采用 Ashcroft 空芯赝势来模仿这种同一族内当周期数增加时的对势形状变化。假设沿同一族向下走时，R_c/r_s 减小，则由式(2-19)相移 α_3 将增加，因而驱使 Φ_3 较外面的极大值(参见图 2-22)向内移动，并通过最近邻的密排距离。这就导致密堆积点阵的不稳定性。上文我们已讨论 Ⅱ B 族的这种不稳定性，在 Ⅲ B 族内由 Al 向下到 Ga 也观察到这种不稳定性。在 Ⅲ B 族继续向下到 Tl，Φ_3 的极大值通过最近邻密排距离，并被吸收到势的短程排斥部分里面时，密堆积晶格又重新获得稳定性。由此可见，元素的简单金属内的结构趋向可在二级微扰理论内得到合理的说明。

• p. 96 •





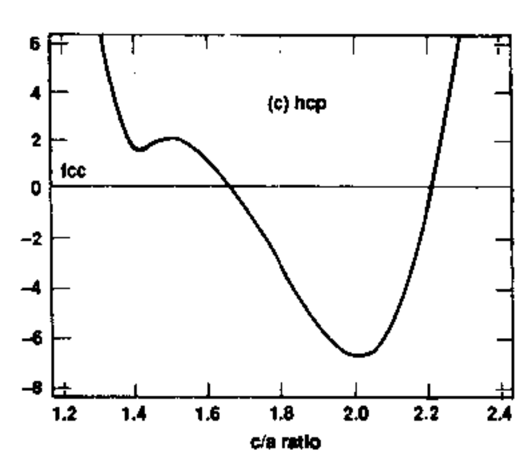


图 2-26 汞在 $\Omega/\Omega_0 = 0.824$，三种主要结构类型的相对结合能：(a)体心四方，(b)简单菱形，(c)密排六方[获准由 Moriarty(1988)复制]

2.4.2 简单金属化合物

周期表同族或相邻族简单金属的合金也可以用 NFE 近似很好地描述。图 2-27 表示

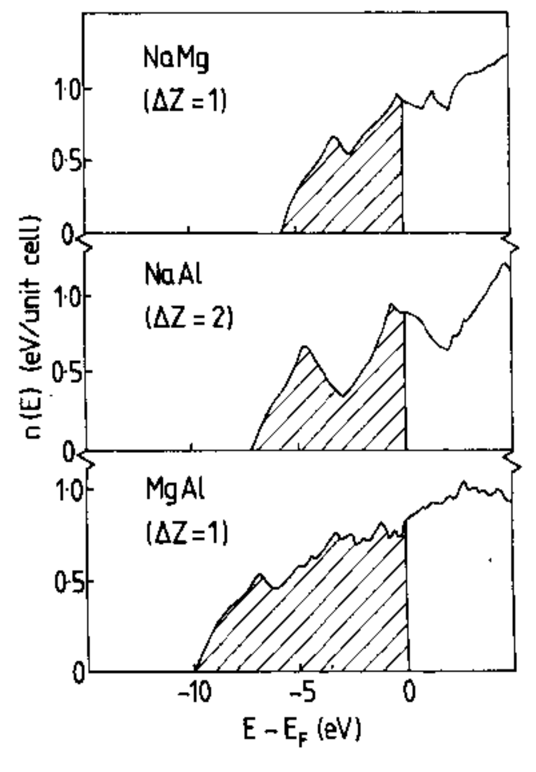


图 2-27 有序 CsCl 型二元化合物 NaMg，NaAl 和 MgAl 的 LDF 态密度(根据 Gelatt 等 1980)

Gelatt 等人(1980)用 LDF 计算的 CsCl 型有序二元化合物 NaMg，NaAl 和 MgAl 等的态密度。我们看到，$\Delta Z=1$ 的 NaMg 和 MgAl 二者的态密度相对自由电子仅有微小扰动。如所预期，$\Delta Z=2$ 的 NaAl 受到的扰动较强烈。因此可用二次微扰理论来讨论这些二元系统的结合能和结构稳定性[参见 Pettifor(1987)，Hafner(1989)及其中的参考文献]。

合金 Ac_ABc_B 的平均每原子总结合能可以在实空间表象中写为如下形式(Brovman 等，1970；Finnis，1974；Hafner，1989)：

$$U=\left(U_{eg}-\frac{1}{2}\Omega K_{eg}\right)+U_{pa}+U_{struct} \quad (2\text{-}21)$$

式中，U_{eg}和 K_{eg}是平均密度 $\rho=(c_AZ_A+c_BZ_B)/\Omega$ 的自由电子气的能量和体模量，Ω 是合金每原子的平均体积。U_{pa}代表受屏蔽赝原子的结合能，即

$$U_{pa}=\frac{1}{2}[c_A\Phi_{AA}(R=0)+c_B\Phi_{BB}(R=0)]. \quad (2\text{-}22)$$

U_{struct}代表结构能量，由对势求和而得，即

• p. 97 •

$$U_{struct}=\frac{1}{2\mathscr{N}}\sum_{i\alpha,j\beta}{}'\Phi_{\alpha\beta}(R_{ij}) \quad (2\text{-}23)$$

式中 α,β 按 ij 位置的占据情况取相应的 A 或 B 符号。$\mathscr{N}$ 为原子总数。

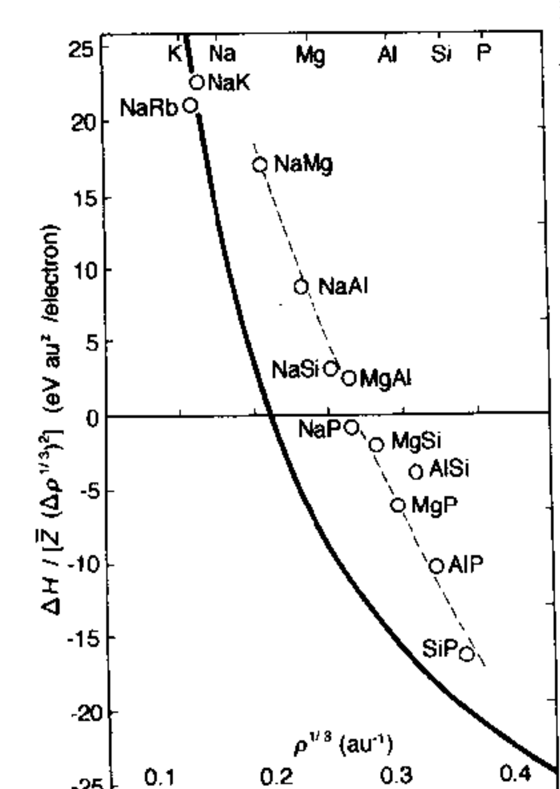


图 2 28 归一化的生成热 $\Delta H/[\overline{Z}(\Delta\rho^{1/3})^2]$ 与电子密度立方根 $\rho^{1/3}$的关系。实线是式(2-25)的电子气贡献。圆圈是有序 CsCl 型化合物的 LDF 计算结果(根据 Pettifor 和 Gelatt，1983)

因此，生成热可写为三项之和：

$$\Delta H=\Delta H_{eg}+\Delta H_{pa}+\Delta H_{struct} \quad (2\text{-}24)$$

其中和电子气(eg)，赝原子(pa)和结构相关(struct)的各项与式(2-21)的各项相对应。Pettifor 和 Gelatt(1983)曾指出简单金属化合物生成热的趋向主要是由电子气项支配的。对于 AB 等原子化合物，若假定化合物的平衡原子体积按照 Zen 定律等于$\frac{1}{2}(\Omega_A+\Omega_B)$，则电子气项(以 eV/原子为单位)可展开到二级项，如

$$\Delta H_{eg}=\overline{Z}f(\rho^{1/3})(\Delta\rho^{1/3})^2 \quad (2\text{-}25)$$

其中$\overline{Z}$是每原子的平均价电子数，$\Delta\rho^{1/3}=\rho_B^{1/3}-\rho_A^{1/3}$，

$$f(x)=-43.39+\frac{7.81}{x}+\frac{0.17}{x^2} \quad (2\text{-}26)$$

式(2-26)中的三项分别为动能项，交换项和关联项。将密度分别为 ρ_A 和 ρ_B 的两种电子气混合在一起，形成一种新的平均密度为 ρ 的电子气，会使动能下降，而交换与关联能升高。

图 2-28 给出电子气的贡献 $\Delta H_{eg}/[\overline{Z}$

$(\Delta\rho^{1/3})^2$]随 $\rho^{1/3}$变化的理论结果。我们看到，如根据式(2-26)所预期的，在低密度时此项为正，因排斥性的交换-关联作用占主导，而高密度时此项为负，对应于吸引性的动能占主导。用基本原理 LDF 计算 Na，Mg、Al、Si，P 系列相对于 CsCl(即 b. c. c.)晶格的生成热，其结果呈现和式(2-26)同样的趋向，但比自由电子气的结果稍向上移动，这首先是由于忽略了式(2-21)中排斥性的赝原子项 ΔH_{pa}的缘故〔参见 Pettifor (1987)的图 13〕。Hafner (1989)曾表明，按式(2-25)理论计算的电子气贡献可以准确地反映等原子液态简单金属合金的生成热实验结果的趋向[参见 Hafner(1989)图 18]。

• p. 98 •

式(2-24)中的结构项 ΔH_{struct}在决定生成热的符号上能起关键性作用。例如，由图 2-28 我们看到，对于等原子的碱金属二元化合物 NaK 和 NaRb，LDF 理论和简单的自由电子气表达式都预言其生成热为正值。这点与图 2-2 的 AB 结构图左下角不存在任何化合物相一致。然而，在图 2-4 的 AB_2 结构图的左下角，则有 Na_2Cs、Na_2K 和 K_2Cs 采取六方的 $MgZn_2$ Laves 结构类型。Hafner(1977)指出，这些碱金属 Laves 相的负生成热可以用二级微扰理论来理解。图 2-29 给出他所预言的 A_2B 碱金属化合物的生成热与两种元素的 Ashcroft 空芯赝势半径之比的关系，图中分别给出无序的 b. c. c. 相和有序的 $MgZn_2$ Laves 相的结果。我们看到，无序 b. c. c. 相的生成热为正值，而有序的 Laves 相 Na_2K，K_2Cs 和 Rb_2Cs 则有负生成热。这是由于最近邻原子的位置相应于对势 $\Phi_{\alpha\beta}(R_{ij})$的极小值的结果(参见 Hafner，1989 的图 35)。我们注意到，图 2-29b 中理论 ΔH 曲线的极小值靠近半径之比 $R_A/R_B=(3/2)^{1/2}=1.225$ 处，而这是简单的空间充填原则所预期的。

• p. 99 •

在结束这节关于近自由电子系统的讨论时我们必须指出，随着二元化合物两组元元素价数差别增大，二级微扰理论的预测变得愈来愈不可靠。在图 2-27 中我们已看到，ΔZ

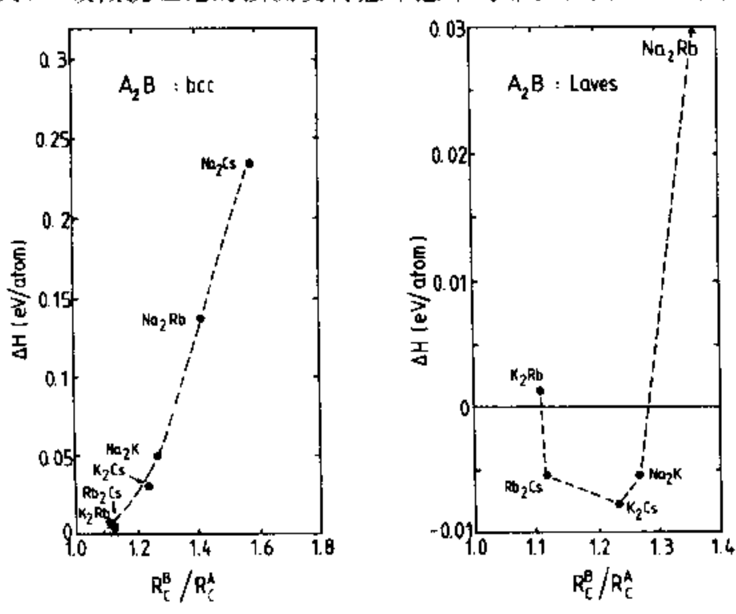


图 2-29　A_2B 碱金属合金的生成热与原子实半径之比 R_c^B/R_c^A 的关系计算结果。(a)无序 b. c. c. 相，(b)有序 $MgZn_2$ 型 Laves 相(根据 Hafner，1977)

=2 的 NaAl 的态密度已经开始偏离自由电子气的微扰结果。到 LiAl 时这种偏离就更加明显，因为锂的离子芯没有 p 电子，其赝势就不再微弱(对比图 2-17 中的 Li，Na 和 Al 的态密度)。因此，二级微扰理论未能预言 LiAl 的 B32(NaTl)Zintl 结构，而这种结构已在图 2-2 的 AB 结构图中指出并由 LDF 理论所预言(见图 2-10)。B32(NaTl)结构与 B2(CsCl)结构共格，即二者都是在 b. c. c. 晶格基础上的有序结构。不过，CsCl 中八个最近邻位置全部由异类原子所占据，而 NaTl 中则四个为同类原子，四个为异类原子。这种结构的稳定性是由于在铝原子和它的四个四面体配位的相邻铝原子之间强 sp^3 杂化所引起的[参见 Hafner(1989)的 7.3 节和参考文献]。正如四面体配位的硅，这需要一种超出二级 NFE 近似的理论。最简单的办法就是紧束缚近似，下节将讨论这种方法。

2.5 紧束缚系统

2.5.1 sp 键合元素的结构趋向

由表 2-5 可看到，sp 键合元素呈现的晶体结构范围很宽(Donohue 1974)。表中不包含碱土元素 Ca，Sr、Ba 和 Ra，因为它们的结构稳定性强烈地受接近过渡金属 d 带所影响(参见 2.4.1 节)，而且根据门捷列夫数将 Be，Mg 与 Zn、Cd，Hg 归在一族(参见图 2-1)。头三族(Ⅰ，Ⅱ和Ⅲ)一般采取密堆积金属结构类型 f. c. c.，h. c. p. 或 b. c. c.。Ⅳ族元素呈现这样的结构趋向，即沿此栏自上而下由碳，经硅、锗和锡到铅，结构由配位数为三的石墨经配位数为四的金刚石，变到配位数为十二的 f. c. c.。第Ⅴ族磷属元素除了氮形成双原子之外都采取以配位数为三的原子波纹层为基础堆垛的结构。第Ⅵ族硫属元素的结构则以配位数为二的螺旋链为基础。第Ⅶ族卤素以双原子形式结晶，双原子之间藉助极弱的范得瓦尔斯作用维系在晶格上。

表 2-5 sp 键合元素的基态结构(Donohue，1974；Hafner，1989)

(dimer)、(octomer)、(chain)或(layer)指示结构是由在固体中弱结合的双原子、八面体原子族(octomer)、螺旋原子链或波纹原子层所组成

1	2	3	4	5	6	7
H						
(dimer)						
Li	Be	B	C	N	O	F
h. c. p.	h. c. p.	complex	graphite	(dimer)	(dimer)	(dimer)
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
b. c. p.	h. c. p.	f. c. c.	dia.	(layer)	(octomer)	(dimer)
K	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
b. c. c.	h. c. p.	complex	dia.	(layer)	(chain)	(dimer)
Rb	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
b. c. c.	h. c. p.	f. c. t.	dia.	(layer)	(chain)	(dimer)
Cs	Hg	Tl	Pb	Bi	Bi	At
b. c. c.	b. c. t.	f. c. c.	f. c. c.	(layer)	s. c.	(dimer)

dia. 金刚石结构；f. c. c.，面心立方；f. c. t.，面心四方；b. c. t.，体心四方；s. c.，简单立方。

• p. 100 •

sp 键合元素的这些结构趋向可以用紧束缚(TB)近似来理解(Allan 和 Lannoo，1983；Cressoni 和 Pettifor，1991；Lee，1991a，1991b)。在 Pettifor(1983，1987，1990)，Hoffmann(1988)，Majewski 和 Vogl(1989)及 Ducastelle(1991)等论文中可找到关于能带的 TB Hückel 描述方法的介绍。在 TB 近似中每原子的总结合能可表为三项之和，即

$$U = U_{\text{rep}} + U_{\text{bond}} + U_{\text{prom}} \tag{2-27}$$

设排斥能量 U_{rep} 具有成对的性质(Ducastelle，1970)，则

$$U_{\text{rep}} = \frac{1}{2\mathscr{N}} \sum_{i,j}{}' \Phi(R_{ij}) \tag{2-28}$$

式中，$\mathscr{N}$ 是系统的原子数。吸引性的共价键能量 U_{bond} 由二中心正交 TB 近似估算(Slater 和 Koster，1954)。在所有位置均等价且晶场移动与轨道无关的情况下，

$$U_{\text{bond}} = \sum_{\alpha=s,p} \int^{E_F} (E - E_\alpha) n_\alpha(E) \mathrm{d}E \tag{2-29}$$

式中，$n_\alpha(E)$ 是局域的电子态密度 α=s，p，E_α 是有效的 s，p 原子能级，E_F 为费米能。提升能量 U_{prom} 是由于 s. p 相对占有数的变化所驱动的，即由下式给出：

$$U_{\text{prom}} = (E_p - E_s) \Delta N_p \tag{2-30}$$

式中，ΔN_p 是将参照原子放在一起而形成键合时 p 电子数目的变化。必须指出，实际上式(2-27)所示的结合能是相对某种参照的自由原子态而言的，这种态往往和真正的原子基态有所区别，例如由于忽略了自旋极化，或者由于在键合条件下波函数重整化而引起的原子能级移动。

式(2-27)形式的正确性可从基本原理出发用密度泛函理论〔例如，见 Sutton 等(1988)及其中参考文献〕的 Harris-Foulkes 近似来证明(Harris，1985；Foulkes 和 Haydock，1989)。重要的是要认识到，原子的带能级中的一般晶场移动已从下式能带能量中除去，

• p. 101 •

$$U_{\text{band}} = \sum_{\alpha=s,p} \int^{E_F} E n_\alpha(E) \mathrm{d}E \tag{2-31}$$

[参见式(2-4)右边第一项，其中电子能量 E 是通过薛定谔方程(2-2)相对于晶体势 V 而定义的]，并和式(2-27)的第一项 U_{rep} 归并在一起(Allan 和 Lannoo，1983，Pettifor，1990)。剩下的键能和提升能仅与电子相对于 E_s 和 E_p 的能量有关。假定能量差 $E_{sp}=E_s-E_p$ 本身与环境无关，晶场效应仅使原位的能级产生同样的移动。由式(2-29)到式(2-31)可得出，从一种结构类型变到另一种时键能和提升能的变化，相当于在原子能级 E_s 和 E_p 保持为固定值的约束下能带能量的变化(Pettifor，1976，1978；Pettifor 和 Varma，1979；Anderson，1980)，即

$$\Delta U_{\text{bond}} + \Delta U_{\text{prom}} = (\Delta U_{\text{band}})_{\Delta E_{s,p}=0} \tag{2-32}$$

能带能量通过式(2-31)依赖于态密度。在正交 TB 近似内对此计算如下。设 σ 和 π 键积分对距离的依赖关系 $h(R)$ 相同(Cressoni 和 Pettifor，1991)，可写成如下简单形式：

$$\left.\begin{matrix} ss\sigma(R) \\ pp\sigma(R) \\ pp\pi(R) \\ sp\sigma(R) \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} -1.00 \\ 2.31 \\ -0.76 \\ 1.31 \end{matrix}\right\} \times h(R) \tag{2-33}$$

式(2-33)中包含的 ssσ:ppσ:ppπ:spσ 之比值是这样选择的,除 ppπ 之外全都等于 Harrison (1980)固态表的值,而 ppπ 则为了反映碱金属的密堆积结构比双原子结构稳定,使之增加了 30%。

在最近邻键模型以内,并不需要距离依赖关系 $h(R)$ 的显式,如果为预言不同结构类型的相对稳定性采用结构能量差定理(Pettifor,1987)的话。该定理断定,按照式(2-27)所表达的结合能定律,两种处于平衡的不同结构类型的总能量之差在 $\Delta U/U$ 取到一级小项时可表为

$$\Delta U = (\Delta U_{\text{bond}} + \Delta U_{\text{prom}})_{\Delta U_{\text{rep}}=0} \tag{2-34}$$

就是说,两种晶格间总能量之差就是键能加上提升能之差,如果键长已调节到两晶格的排斥能相同的话。由式(2-32)和(2-34)可得到

$$\Delta U = (\Delta U_{\text{band}})_{\Delta U_{\text{rep}}=0} \tag{2-35}$$

由式(2-28)与配位数为 z 的晶格相对应的排斥能 U_{rep} 为

$$U_{\text{rep}} = \frac{1}{2} z\Phi(R_z) \tag{2-36}$$

其中 R_Z 是该晶格的最近邻距离。为了研究表 2-6 的结构趋向,可假定排斥势随距离增大而下降与键积分的平方成比例,即

$$\Phi(R) = Ah^2(R) \tag{2-37}$$

表 2-6　对归一化的四次矩 $\hat{\mu}_4(z)/\hat{\mu}_4(1)$ 的各项贡献

$\hat{\mu}=\mu_4/\mu_2^2$,z 是局域配位数。n_i 和 w_i 分别表示对四次矩第 i 类贡献的数目和归一化权重。最右边三栏中带括号的数字表示每种结构类型总的 s,p 或 sp 归一化四次矩。给出两种配位数为四的晶格,即三维金刚石晶格和二维正方晶格,只有后者含有四原子环(参见图 2-3)

z	类型 i	n_i	w_i			n_iw_i/z^2		
			s	p	sp	s	p	sp
1		1	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
						(1.000)	(1.000)	(1.000)
		2	1.000	1.000	1.000	0.500	0.500	0.500
		4	1.000	0.224	0.167	1.000	0.224	0.167
						(1.500)	0.724	(0.667)
3		3	1.000	1.000	1.000	0.333	0.333	0.333
		12	1.000	0.418	0.079	1.333	0.557	0.105
						(1.667)	(0.890)	(0.438)
4		4	1.000	1.000	1.000	0.250	0.250	0.250
		24	1.000	0.311	0.084	1.500	0.467	0.126
						(1.750)	(0.717)	(0.376)
4		4	1.000	1.000	1.000	0.250	0.250	0.250
		8	1.000	1.000	0.211	0.500	0.500	0.106
		16	1.000	0.224	0.167	1.000	0.224	0.167
		8	1.000	0.224	0.134	0.500	0.112	0.067
						(2.250)	(1.086)	(0.590)
6		6	1.000	1.000	1.000	0.167	0.167	0.167
		12	1.000	1.000	0.211	0.333	0.333	0.070
		48	1.000	0.224	0.167	1.333	0.299	0.223
		24	1.000	0.224	0.134	0.667	0.149	0.089
						(2.500)	(0.948)	(0.549)

其中 A 为常数。此近似对于 sp 键合系统看来是个合理的近似。例如,Goodwin 等人近来(1989)曾用一种短程的二中心正交 TB 模型拟合了金刚石、βSn,简单立方和面心立方硅的 LDF 结合能曲线(Yin 和 Cohen,1982),该模型中 $\Phi(R)\propto[h(R)]^{2.27}$。

· p. 102 ·

采用式(2-37)的假定使式(2-35)的总能量之差可以写为

$$\Delta U = (\Delta U_{\text{band}})_{\Delta\mu_2=0} \tag{2-38}$$

其中 μ_2 是局域态密度的二次矩,即

$$\mu_2 = \int_{-\infty}^{\infty} E^2[n_s(E) + n_p(E)]\mathrm{d}E \tag{2-39}$$

· p. 103 ·

这是由于 TB 态密度的二次矩可以用以给定原子为起点和终点的所有长度为 2 的跳跃路径来表达(Cyrot-Lackmann,1968)。形式上这可以用如下 Dirac 符号来说明,

$$\begin{aligned}\mu_2 &= \sum_{\alpha}\langle i\alpha|H^2|i\alpha\rangle \\ &= \sum_{\alpha}\sum_{\beta}\sum_{j}\langle i\alpha|H|j\beta\rangle\langle j\beta|H|i\alpha\rangle \\ &= \sum_{j}\sum_{\alpha}\sum_{\beta}(\langle i\alpha|H|j\beta\rangle)^2\end{aligned}$$

其中 $|i\alpha\rangle$ 代表角符号为 α 在位置 i 的原子轨道,$\langle i\alpha|H|j\beta\rangle$ 是位置 i 上的 α 轨道与位置 j 上 β 轨道之间的跳跃积分。这样,在 i 位置的态密度二次矩就是对两步跳跃的所有途径求和而得,即从原子 i 跳到最近邻原子 j(即 $\langle i\alpha|H|j\beta\rangle$)和再跳回来(即 $\langle j\beta|H|i\alpha\rangle$)。由式(2-33),两种不同晶格之间的二次矩之差可表为

$$\Delta\mu_2 \propto \Big[\sum_{R\neq 0} h^2(R)\Big] \propto \Delta U_{\text{rep}} \tag{2-40}$$

式中最后一个比例关系是由式(2-36)和(2-37)导出的。

我们在式(2-38)有很重要的结果,即一旦将不同结构的键长度调节到各自的态密度有同样的矩或方差,则仅仅比较二者的能带能量就可得到结构能量差 ΔU(Pettifor 和 Podloucky,1984;Burdett 和 Lee,1985;Lee,1991a,b)。这个约束条件将不同结构类型之间的键积分相对值固定下来。取 $z=6$ 的简立方晶格作为参照,其平衡的最近邻 $h(R)$ 值表为 h_0,则由式(2-40)配位数为 z 的任何其他晶格相应的最近邻键积分根据式(2-33)可表为

$$h(R_z) = \sqrt{\frac{6}{z}}h_0 \tag{2-41}$$

· p. 104 ·

图 2-30 给出最后得到的各种结构纯 s,纯 p 和杂化的 sp 电子态密度。其中 $E_{sp}=E_s-E_p=0$,结构类型从配位数 $z=2$(锯齿状键,键角 90°),经过 $z=3$(单个石墨片或蜂窝状晶格),$z=4$(金刚石立方和金刚石六方两种晶格),$z=6$(简单立方)和 $z=8$(简单六方),直到 $z=12$(f.c.c. 和理想 h.c.p. 两种晶格)。此外还绘出 b.c.c. 晶格的态密度,其 $z=14$ 对应于八个最近邻和六个次近邻,键积分按照 $h(R_2)/h(R_1)=0.33$ 来估算(下标 1 和 2 代表第一和第二近邻)。态密度的计算采用对九个精确能级的 Haydock 等(1972)递推方法。能量以 h_0 为单位,因此,如所预期 简立方的 s 能带能量从 -6 到 $+6$。对于原子能级差 E_{sp}不

为零情况也曾经计算了同样的态密度[参见 Cressoni 和 Pettifor(1991)的图 4]。

• p. 105 •

图 2-31 是结构能量与能带充填数的关系，是由占据与 $E_{sp}=0$ 相对应的态密度(见图 2-30)而引起的。结构能量定义为给定结构的能带能量[参见式(2-31)]与具有同样二次矩的矩形态密度的参考能带能量[参见式(2-38)]之差。这一步骤使不同结构类型之间很小

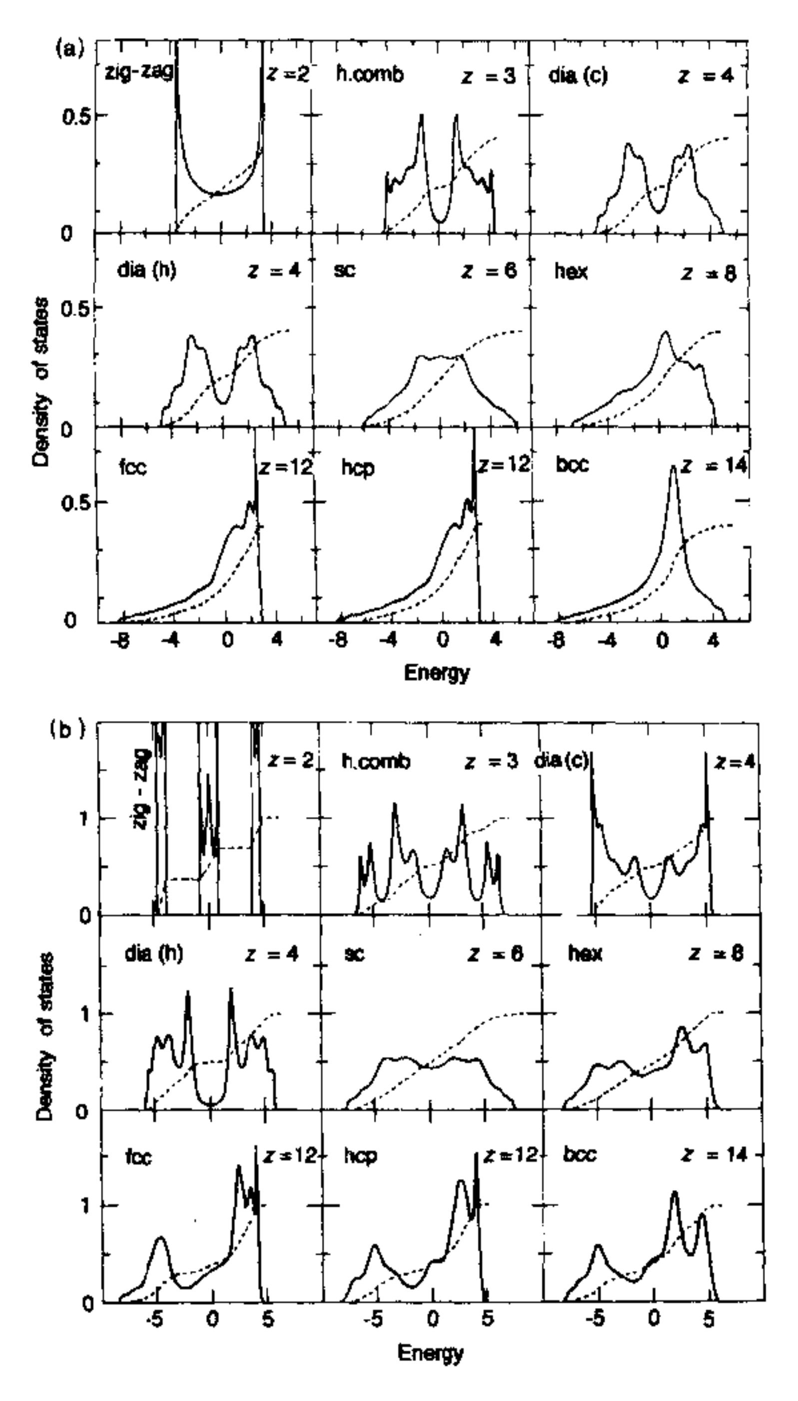


图 2-30　不同晶格的态密度：(a)s 键合，(b)p 键合，(c)sp 键合。能量单位为 h_0。虚曲线表示积分态密度，其纵坐标标尺需分别乘以因子：(a)5，(b)6，(c)8. (Cressoni 和 Pettifor，1991)

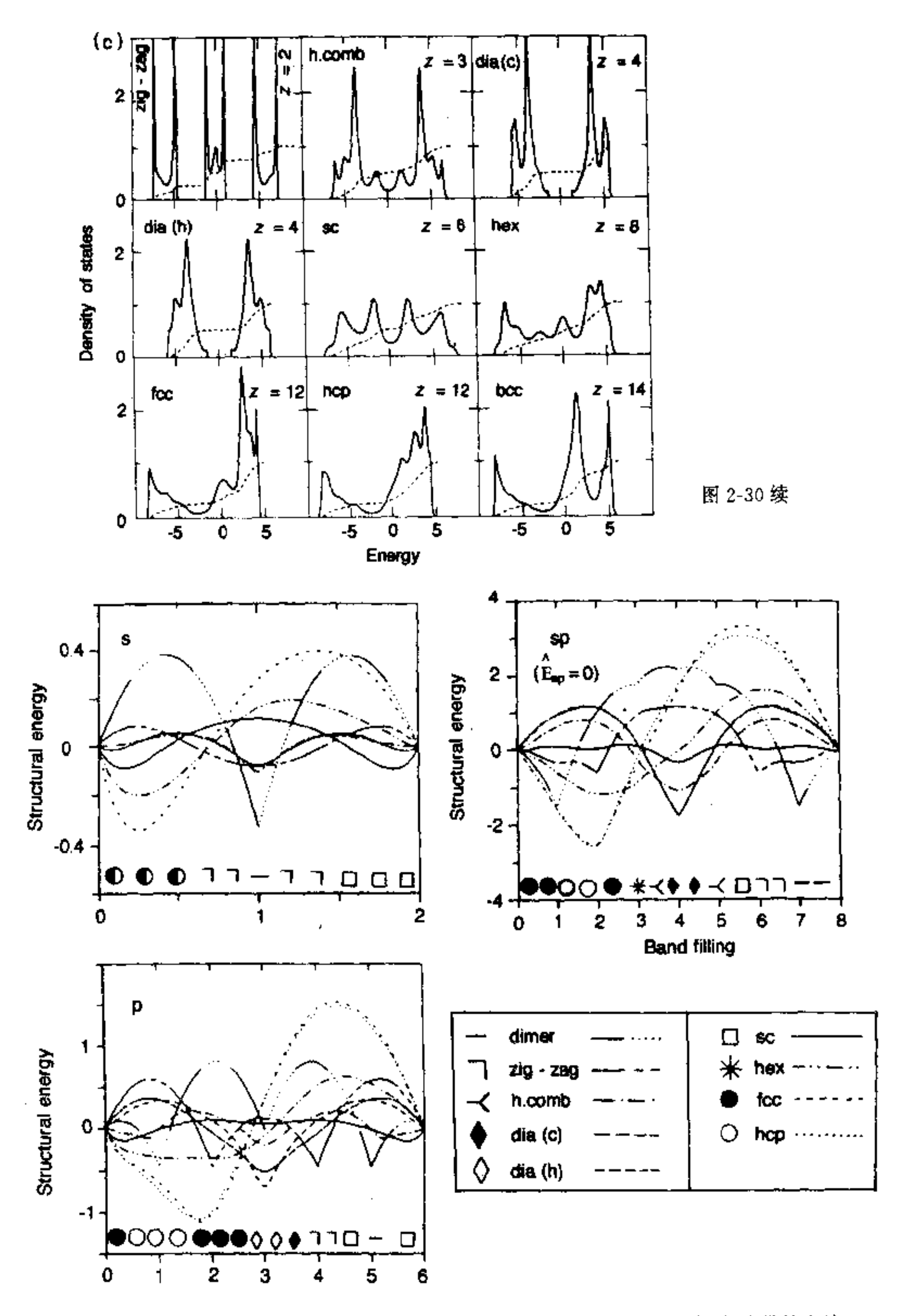


图 2-30 续

图 2-31　纯 s，纯 p 和 sp($E_{sp}=0$)键合情况下结构能量(以 h_0 为单位)与能带填充情况的关系(Cressoni 和 Pettifor，1991)。注意在 sp 情况下立方和六方金刚石曲线几乎不可分辨，因此呈现有明显单个歧点的曲线

的能量差显示得更清楚。我们看到，随着能带充填电子数的增加，理论预言纯 s 键合系统呈现如下结构趋向：密堆结构→锯齿状链→双原子→锯齿状链→简单立方晶格；而纯 p 键合系统的结构趋向则为：密堆结构→金刚石六方→金刚石立方→锯齿状链→简单立方→双原子→简单立方。另一方面，$E_{sp}=0$ 的 sp 键合系统的结构趋向为：密堆结构→简单六方→蜂窝状→金刚石立方→蜂窝状→简单立方→锯齿状链→双原子。我们注意到，在最近邻 s 能带模型之内，立方晶格与密排六方或金刚石晶格之间能量没有差别。是价电子轨道的角度特征使图 2-31 的 p 键合，sp 键合图中立方结构与六方结构类型区别开。

在图 2-32 将这些预测的结构趋向与实验结果直接对比，该图是以原子能级失配 $\hat{E}_{sp}=E_{sp}/(12h_0)$ 对能带填充数 N 作图的结构图。我们看到，对应于 $\hat{E}_{sp}=0$ 的理论结构趋向遵循图 2-31 的 sp 图，而对应于 $\hat{E}_{sp}=-\infty$ 的则从 N 等于 0 到 2 遵循纯 s 能带，N 从 2 到 8 遵循纯 p 能带的趋向。

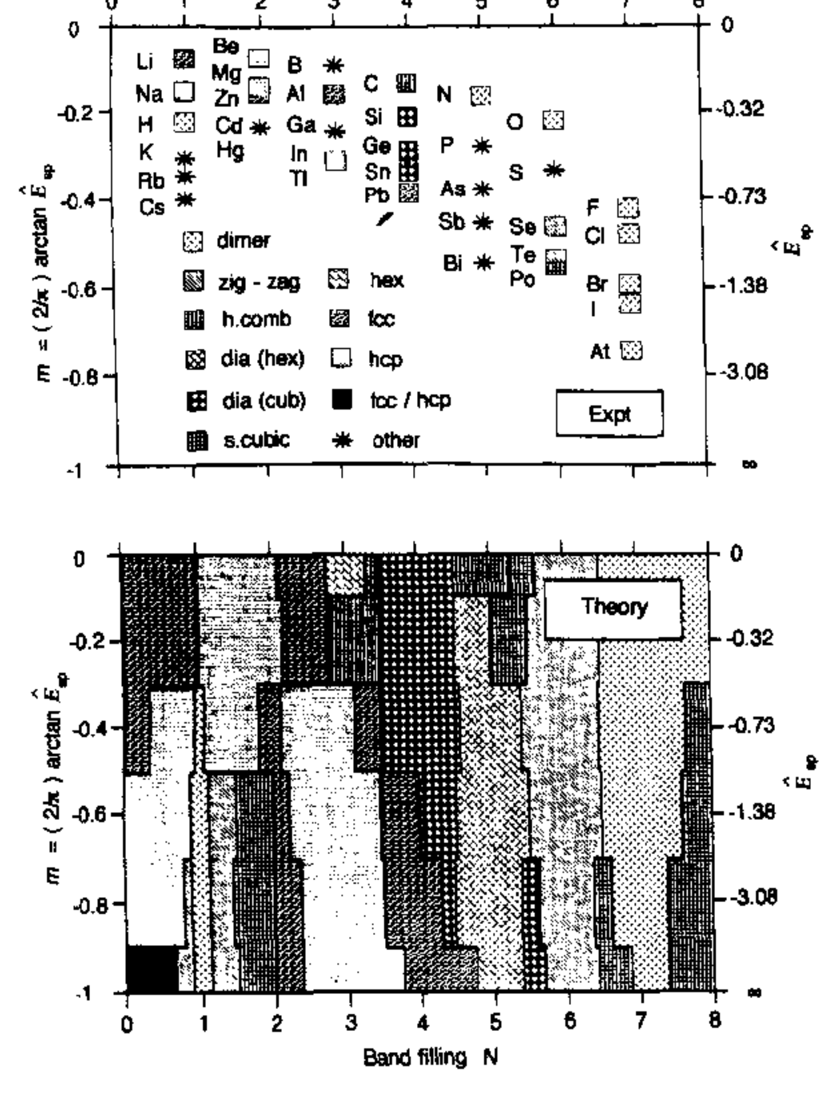


图 2-32　sp 键合元素的实验结构图(a)与理论结构图(b)对比(Cressoni 和 Pettifor，1991)

对比图 2-32 中的两图说明，理论能够预言实验结构图的大多数特征。特别是，从最近邻 TB 模型最适用的图右侧开始，理论正确地预测卤素最稳定结构是由双原子建造的，而硫属元素的最稳定结构以锯齿状链为基础[参见 Harrison(1980)的图 3-12]。例外的是氧的双原子特性和钋的简单立方结构(硫在高温下呈现以螺旋链为基础的结构)。然而我们看到双原子和简单立方两种结构区都与以 $N=6$ 为中线的理论的锯齿状链区相毗邻。若将式(2-37)的约束——排斥性对势随键积分的平方而变——放松会改变理论预测结果，较软的排斥性原子芯促使配位数减少，而较硬的排斥性原子芯促使配位数增加(Abell，1985)。

• p. 106 •

对 $N=5$ 的磷属元素的理论预测结果不好，因为除了平面的蜂窝状晶格之外，理论本应也考虑配位数为三的波纹层(参见 Allan 和 Lannoo，1983；Lee，1991a)。和氧一样，氮的双原子形式可能是由于没有 p 芯电子而使排斥性原子芯较软的缘故。

ⅣB 族元素的理论计算结果说明，当 $\hat{E}_{sp}$ 变得愈来愈负时，结构会从开放的配位数为四的金刚石立方结构变为密堆积配位数为十二的 f.c.c.。这与硅、锗、锡是金刚石立方而铅是 f.c.c. 的观察结果相一致。铅的 E_{sp} 为较大的负值，因为有 3eV 的相对论性贡献(Herman 和 Skillman，1963)，并由于有相当大的正提升能而使 sp^3 杂化强度减弱[参见式(2-30)]。2p 元素再次是个例外，碳采取低配位数的石墨结构，正如对排斥势较不陡的情况所预期的那样。

即使不能指望最近邻 TB 模型能准确描绘 $N=1$，2 和 3 的 sp 键合简单金属(例如比较图 2-30 中的态密度与图 2-17 中的态密度)，我们看到简单理论仍然正确预言这个区域里形成了密堆积结构。再者，在同一周期内当 N 由碱金属起增加时，结构趋向由 h.c.p. 变成 f.c.c.，以及在 ⅡB 族内由上而下当 $\hat{E}_{sp}$ 变得愈来愈负时结构趋向于由 f.c.c. 变到 h.c.p.，这两种趋向都确实被重现了。对于 $N=1$，当 $\hat{E}_{sp}$ 成为大而负的值时，双原子最稳定，因为在那种情况下 s 键合占主导。

• p. 107 •

2.5.2 用矩量解释结构趋向

在如图 2-31 曲线所描述的结构稳定性和晶格的基础形态之间，局域态密度的矩量可提供强有力的连接(Cyrot-Lackmann，1968；Ducastelle 和 Cyrot-Lackmann，1971；Burdett 和 Lee，1985；Ducastelle，1991 及文中的参考文献)。紧接着对式(2-39)的讨论我们已推断，与给定原子相联系的态密度的 n 次矩 μ_n 和从该原子出发并终止在其上的所有长度为 n 的路径之和直接相关。例如，i 位置上态密度的三次矩是对长度为 3 的所有路径求和而得到的，这些路径涉及从 i 原子到 j 原子，从 j 原子到 k 原子，再由 k 原子返回到 i 原子的最近邻原子间的跳跃。这意味着，只有当晶格含有 i 位置附近的三原子最近邻三角形 ijk，或等价的，三原子环时，三次矩才不为零。假如晶格不含有三原子环，例如金刚石或简单立方晶格中那样，则晶格位置间跳跃的三次矩必将为零。

• p. 108 •

这是个重要结果。这直接意味着，仅含有偶数原子环的所有晶格，其奇数矩量均为零，因而所得到的态密度必为对称的(假设没有原位跳跃的贡献，在 $E_s=E_p=0$ 即是如此)。用

这点可以解释图 2-30 所示的锯齿链、蜂窝结构，金刚石和简单立方晶格态密度的对称性质，这些结构中只含有偶数原子环。另一方面我们看到，简单六方，f.c.c.，h.c.p. 和 b.c.c. 晶格由于有奇数的三原子环和不为零的三次矩 μ_3，其态密度向低能一边歪斜。这可解释图 2-31 中密堆积和六方结构能量曲线的非对称特性。因此，我们有重要的结果，即对于半充满以下的能带，密堆积结构比起较开放的结构更稳定，因为前者有三原子环，而后者的结构类型中则没有(Burdett 和 Lee，1985)。

具有偶数原子环的不同结构类型的相对稳定性可以从归一化的四次矩 $\hat{\mu}_4=\mu_4/\mu_2^2$ 的相对强度来判断。我们在表 2-6 中列出对不同晶格的四次矩有贡献的各类路径，包括二维正方晶格，以便在后文与三维金刚石晶格做对比。对于给定位置的四次矩可表为

$$\mu_4=\sum_i n_i\mu_{4,i} \tag{2-42}$$

式中 i 遍及该位置附近各种不同类型四步路径的贡献，n_i 和 μ_{4i}分别表示此类贡献的数目和相应的四次矩。例如在配位数为三的蜂窝状晶格有两类贡献，一类($i=1$)在相邻的原子对 A 和 B 之间来回跳跃四步(用 A ≡B 符号表示)，另一类($i=2$)对应于三个相邻原子 A，B 和 C 之间的四步跳跃($A=B=C$)。两原子的方式计入 z 次，z 是局域配位数，所以对于 $Z=3$ 的蜂窝状晶格 $n_1=3$。三原子的方式计入 $2z(z-1)$次，因为 A→B→C→B→A 类型有$z(z-1)$次，而 A→B→A→C→A 类型有 $z(z-1)$次，因而如表 2-6 所示 $n_2=12$。

对于与角度不相关的 s 轨道，各类路径的权重同为 $ss\sigma^4$，所以由式(2-42)有

$$\hat{\mu}_4^s=\frac{1}{z^2}\sum_i n_i w_i \tag{2-43}$$

式中每种路径的归一化权重为 1，因而与距离或结构类型无关。对非环式路径求和，则有 z 个二原子贡献，$2z(z-1)$个三原子贡献，总计有 $2z^2-z$ 个，因而

$$\hat{\mu}_4^s=(2-1/z)+\hat{\mu}_{4\text{ring}}^s \tag{2-44}$$

式中右边最后一项代表环式路径对归一化四次矩的贡献。图 2-33 给出不同晶格的 $\hat{\mu}_4$ 对 Z 曲线。我们看到，在 s 轨道情况下$(2-1/z)$是双原子、锯齿状链、蜂窝结构和金刚石晶格的唯一贡献，在正方网格，简单立方，六方和密堆积结构时的曲线对虚线偏离很大是由于存在四原子环项的缘故(见表 2-6)。

在与角度相关的 p 轨道或 sp 杂化轨道情况，权重 $\mu_{4,i}$不仅是跳跃积分的函数，而且也是路径类型 i 的函数。假如 θ_i 是表 2-6 的三原子贡献的有关键角，则由 Slater 和 Koster (1954)的能量积分对角度依赖关系有

$$\begin{aligned}\mu_{4,i}=&[ss\sigma^4+sp\sigma^4+pp\pi^4+2ss\sigma^2sp\sigma^2+2pp\pi^2(sp\sigma^2+pp\sigma^2)]\\&+2sp\sigma^2(ss\sigma^2-2ss\sigma pp\sigma+pp\sigma^2)\cos\theta_i+[sp\sigma^4+pp\sigma^4+pp\pi^4\\&+2sp\sigma^2pp\sigma^2-2pp\pi^2(sp\sigma^2+pp\sigma^2)]\cos^2\theta_i\end{aligned} \tag{2-45}$$

图 2-34 为 p 轨道和 sp($E_{sp}=0$)情况下得到的角度关系曲线，看起来很象 Carlsson(1989)由 p 或 sp^3 杂化导出的有效三体势角度关系的数值结果。由图可见，纯 p 情况的 $\mu_{4,i}$有一极小值对应于 90°，sp 情况则由于杂化使极小值接近 117°，我们将看到，当能带半满时这对于稳定 $\theta=109°$的金刚石结构或 $\theta=120°$的石墨结构是重要的。

最后，式(2-43)可通过如下写法推广到 sp 情况，

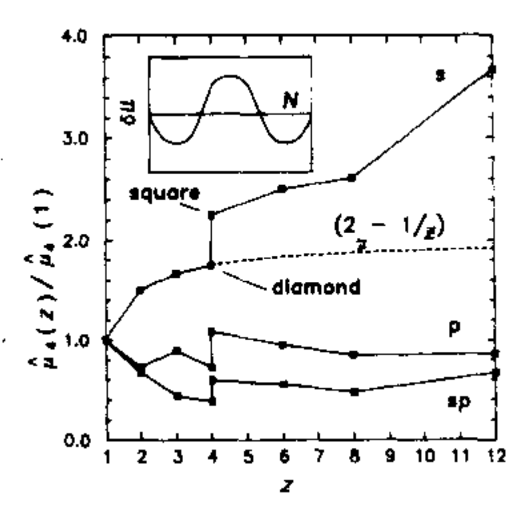


图 2-33 纯 s,纯 p 和 sp($E_{sp}=0$)情况下归一化四次矩 $\hat{\mu}_4(z)/\hat{\mu}_4(1)$ 对局域配位数 z 的关系。虚线给出 s 轨道在没有环式项情况的结果。小插图显示具有不同的四次矩(如 $\delta\mu_4>0$)的两种结构能量差的振荡特性(Cressoni 和 Pettifor,1991)

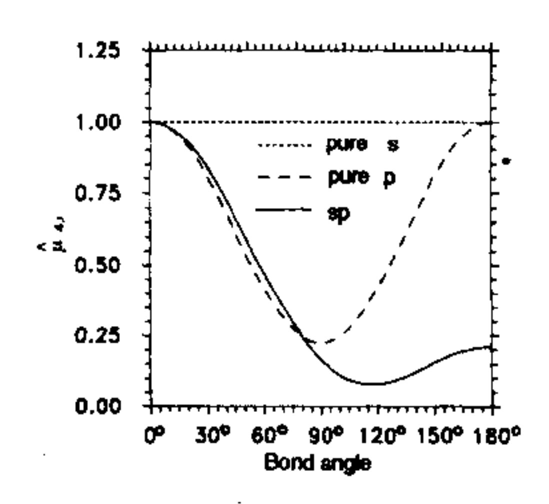


图 2-34 纯 s,纯 p 和 sp($E_{sp}=0$)情况下三原子对四次矩贡献(式 2-45)的角度依赖关系(Cressoni 和 Pettifor,1991)

$$\hat{\mu}_4(z)/\hat{\mu}_4(1) = \frac{1}{z^2}\left(\sum_i n_i w_i\right) \tag{2-46}$$

式中 $w_i=\mu_{4i}/\mu_{41}$。于是两原子贡献的归一化权重 w_1 为 1,如表 2-6 中所示。s 键合情况 $\hat{\mu}_4(z=1)=1.0$,所以式(2-43)与(2-46)等价。表 2-6 给出不同轨道不同路径类型对应的归一化权重 w_i 及它们对式(2-46)求和的贡献。图 2-33 表明,与 s 轨道的情况相比,p 轨道的角度依赖性使 $\hat{\mu}_4(z)/\hat{\mu}_4(1)$ 值剧降。尤其是配位数为四的金刚石晶格,其 p 轨道和 sp 情况的 $\hat{\mu}_4$ 值均最低,而双原子结构则是纯 s 情况的值最低。

· p. 110 ·

μ_4 值反映态密度曲线形状,μ_4 值大时有中心峰或单峰特征,μ_4 值小则有两个分开的峰或为双峰特征[参见 Gaspard 和 Lambin(1985)的图 1]。这点可用图 2-30a 的 s 能带说明。当局域配位数 z 增加时,μ_4 迅速增加,态密度明显地由双峰分布变为单峰分布。另一方面,在 sp 情况,随着 z 增加,μ_4 减小,直到在金刚石晶格达到极小值(见图 2-33)。我们在图 2-30c 看到,这相当于张开一个杂化能隙,从而在半满能带情况使金刚石晶格稳定化。这样一来,假若两晶格有不同的归一化四次矩,在能带接近半满情况下,四次矩较小的晶格比较稳定;在能带接近全满或全空情况则四次矩较大的晶格比较稳定,正如图 2-33 的插图所示。

图 2-31 所示的结构趋向与三次、四次矩的行为一致。能带填充不到半满时,密堆积结构由于存在三原子环而被稳定下来。能带填充半满以上时,s 轨道的趋向为双原子→锯齿状链→简单立方,p 轨道的趋向为金刚石结构→锯齿状链→简单立方→双原子,而 sp 轨道的趋向为金刚石结构→蜂窝状结构→简单立方→锯齿状链,这些趋向都是朝着四次矩增加的方向。然而,为了预测图 2-31 曲线的精确形状,需要更高次矩。特别是,要决定立方结构相对于密排六方或金刚石晶格的稳定性需要知道 μ_5 或 μ_6。这点由图 2-31 中 p 和 sp

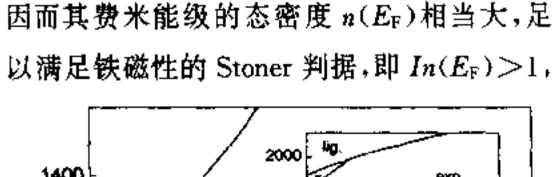
情况的立方和六方曲线互相交叉至少三、四次的事实可以看出(Ducastelle 和 Cyrot-Lackmann,1971)。最后,将 $E_{sp}=0$ 条件下的预测和对应于 $E_{sp}=-\infty$的纯 s 和纯 p 能带的预测结果结合起来,可以推导出图 2-32 的理论结构图的定性特征。

2.5.3 sd 键合元素的结构趋向

表 2-1 中的 sd 键合过渡金属显示出明确的结构趋向,即在横过 3d,4d 和 5d 系列时从 h.c.p.→b.c.c.→h.c.p.→f.c.c.。正如由图 2-35 清楚看到的,这种趋向是由 d 价电子数改变所驱使的。该图对比 f.c.c.,b.c.c. 和 h.c.p. 三种晶格的 TB d 键能对能带充填数 N_d 的关系(Pettifor,1972)。除了在各系列的贵金属一端关于 b.c.c. 稳定性的预言不正确之外,在非磁性过渡元素中观察到的结构趋向都在理论上被正确地再现了。当 d 带充填数刚刚低于半满时,即在 V 和 Cr,Nd 和 Mo,Ta 和 W 中,b.c.c. 相的强稳定性是由于 b.c.c. 的态密度与 f.c.c. 和 h.c.p. 相比有明显的成键反键分离[参见 Pettifor(1983)的图 26]。Turchi 和 Ducastelle(1985)曾指出,图 2-35 所见的振荡特性基本上是由于结构类型之间五次矩的差别所引起。

· p.111 ·

3d 过渡元素铁令人感兴趣的是其压力温度相图中三种相 b.c.c.,f.c.c. 和 h.c.c.p 全都出现(见图 2-36 的插图)。α(b.c.c.),γ(f.c.c.),δ(b.c.c.)和 ε(h.c.p.)相的出现可以用能带磁性的有限温度理论来定性地理解(Hasegawa 和 Pettifor,1983)。同价数的非磁性 4d 和 5d 元素 Ru 和 Os 采取 h.c.p. 结构,正如根据图 2-35d 能带填充数约为每原子 7 个电子时所应有的那样。但是,3d 元素 Fe 比它的 4d 或 5d 对应元素的能带宽度狭得多,因而其费米能级的态密度 $n(E_F)$ 相当大,足以满足铁磁性的 Stoner 判据,即 $In(E_F)>1$,



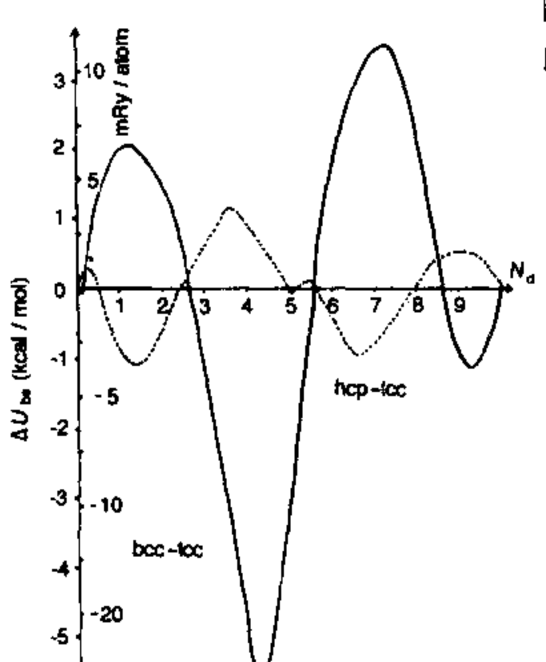


图 2-35　b.c.c.(实线)和 h.c.p.(点线)晶格相对于 f.c.c. 晶格的 d 键能量与能带填充数 N_d 的关系(Pettifor,1972)

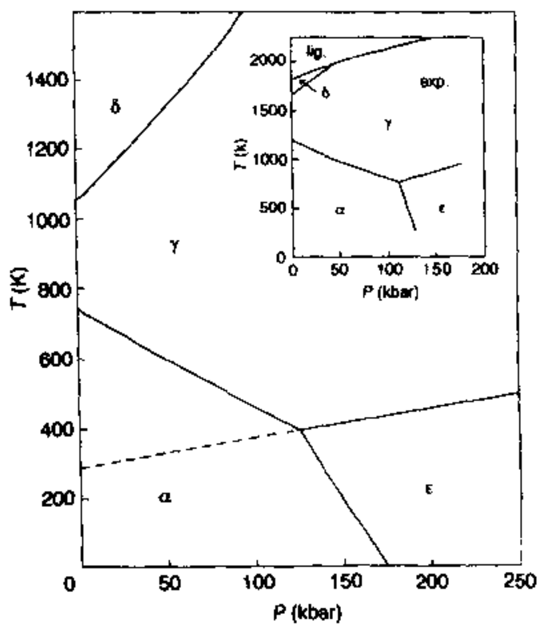


图 2-36　铁的理论预测相图与实验相图(插图)对比(Hasegawa 和 Pettifor,1983)

其中 I 为交换积分。组合的磁能量使 b.c.c. 比 h.c.p. 稳定(Madsen 等,1976)。在压力下 d 带变宽,费米能级的态密度下降,因而使 b.c.c. α 相的磁能量减少,直到在足够大压力下,非磁性的 h.c.p. ε 相被稳定下来,如图 2-36 所示。较高温下出现 f.c.c. γ 相是由于磁涨落大所致,如最先 Weiss(1963)的 2γ 态模型所提出。更高温时又回到 b.c.c. 的 δ 相是由熵贡献所控制,熵增加或是因 b.c.c. 晶格的软声子所引起(Zener,1974),或是因居里温度以上磁短程序丧失所引起(Hasegawa 和 Pettifor,1983)。磁性也有助于稳定 αMn 的基态结构,因为它导致两类原子,原子体积大的对应于大磁矩,原子体积小的对应于小磁矩[参见 Hoistad 和 Lee(1991)图 5]。

· p. 112 ·

三价稀土元素在原子序数减小、压力增加时观察到的晶体结构顺序为 h.c.p. →Sm 型结构→d.h.c.p→f.c.c.,这也是由 d 带占有数 N_d 所决定的(Duthie 和 Pettifor,1977;McMahan 和 Young,1984)。图 2-37a 为 f.c.c. 结构的 La 的自洽 LDF 能带作为原子体积的函数,计算中忽略了 NFE sp 带与 TB d 带之间的杂化。我们看到 sp 能带底 B_s 的能量在平衡原子体积附近迅速上移,这时自由电子被压入离子芯区域并因正交化约束而被排斥[参见前文围绕式(2-6)的讨论]。另一方面,d 能带底 B_d 在这区域内仅仅缓慢上升,因为在压缩下 d 带宽度的增加补偿了 d 带中心 C_d 的上移。

由图 2-37a 可见,在压缩下 d 电子数增加。再者,由于 La 的离子芯比 Lu 大,当自右向左横跨稀土系列时,由 Lu 到 La d 电子数也增加。图 2-37b 将四种不同密堆积晶格的 TB

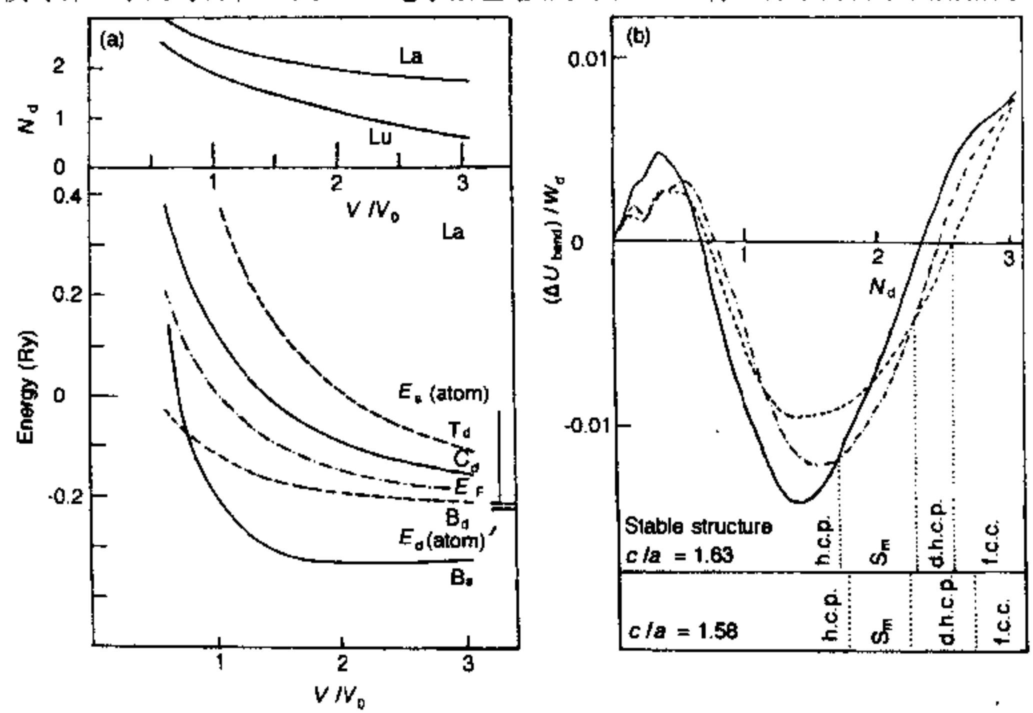


图 2-37 (a)La 在平衡原子体积 V_0 附近的能带及 La 与 Lu 所对应的 d 带占有数 N_d。T_d,C_d,B_d 分别为 d 带顶、中心及带底,B_s 是 sp 带底,E_F 为费米能(Duthie 和 Pettifor,1977)。(b)h.c.p.(实线)、d.h.c.p.(虚线)及 Sm 型结构(点划线)相对于 f.c.c. 结构的相对 d 带能量(以 d 带宽 W_d 为单位)与 d 带占有数 N_d 的函数关系。图中还给出所获得的理想轴比和非理想轴比的稳定结构(Duthie 和 Pettifor,1977)

d 带能量进行对比。如图所示,d 电子数增加驱动的结构趋向为 h.c.p.→Sm 型结构→d.h.c.p.→f.c.c.。因此,我们还看到,在图 2-1 中线沿反方向通过周期表由 Lu 到 La,其方向与通过过渡元素是一致的,因二者都沿 N_d 增加的方向。该线通过稀土系列之所以必须由 Lu 到 La,是为了使稀土硅化物能够很好的分开,分别进入图 2-2 的 FeB 和 CrB 区。

• p.113 •

2.5.4 二元化合物的结构趋向

近年来曾用 TB 近似研究 AB, AB_2 和 AB_3 结构图内某些结构趋向的起因。特别是,Majewski 和 Vogl(1986,1987,1989)研究了 sp 键合 A^NB^{8-N} 半导体及绝缘体中 NaCl, CsCl 和立方闪锌矿结构类型的相对稳定性,他们采用 TB 模型并显式地包含了离子性 Madelung 能量贡献。Pettifor 和 Podloucky(1984,1985)曾用局域电荷中性的 TB 模型预言了 pd 键合的 AB 金属间化合物中七种最常见结构类型的相对稳定性。Ohta 和 Pettifor(1989)分析了使 dd 键合 AB_2 Laves 相比两种竞争相 $MoSi_2$ 和 $CuAl_2$ 更稳定的因素中原子大小和电子因素所起的不同作用。Lee(1991a,1991b)曾预测 sp 键合 AB_2 金属间化合物中十种不同结构类型的相对稳定性。Turchi 等人(1983)分析了 dd 键合系统中 A15(Cr_3Si)结构区的稳定性。Bieber 和 Gautier(1981)确定了 $L1_2$(Cu_3Au)和 DO_{22}(Al_3Ti)结构类型的相对稳定性。

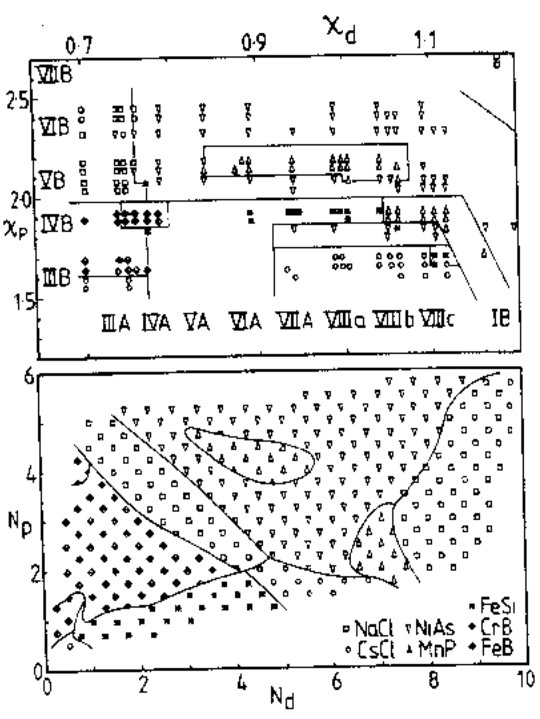


图 2-38 上图为 169 种 pd 键合 AB 化合物的结构图(χ_p, χ_d)。χ_p 和 χ_d 是 A,B 组元在一定化学标度 χ 上的值,χ 标度使元素排序的方式与图 2-1 的门捷列夫数 $\mathscr{M}$ 相似。过渡金属每个族包括对应于 3d,4d 和 5d 元素的各列,从ⅢB 到ⅧB 每族包括与 3p,4p,5p 和 6p 元素对应的各行。图中未包括 2p 元素,B,C,N,O 和 F(但可参见图 2-2)。下图为理论结构图(N_p, N_d),N_p 和 N_d 分别为与 A,B 原子相联系的 p 和 d 价电子数(Pettifor 和 Podloucky,1984)

Pettifor 和 Podloucky(1984,1986)在研究 pd 键合 AB 化合物中的结构趋向(示于图 2-38 的上图)时分析了组元原子大小差别所起的作用。他们将 2.5.1 节所介绍的元素的 TB 模型推广到二元化合物,发现一种结构类型和另一种具有同样排斥能[参见式(2-25)]的结构类型之间的体积变化分数(ΔV)/V 仅仅是原子相对大小因子 $\mathscr{R}$ 的函数。$\mathscr{R}$ 是通过 pp 排斥对势的强度与 dd 排斥对势相对比而定义的。图 2-39 表示以 CsCl 晶格为参照的体积变化分数。如所预期,NaCl 晶格在 $\mathscr{R}$ 坐标的两端都有最小体积,因为当 p 价原子或 d 价原子二者中任一个的大小收缩到零时,两个密堆积 f.c.c. 亚晶格中的某一个必将支配排斥作用。另一方面,在横坐标中间当最近邻的 pd 排斥占主导时,有 6 个最近邻的 NaCl 晶格的体积比有 8 个最近邻的 CsCl 晶格大了约 13%。若考虑硬球堆积而不是较软的原子,将导致更大的体积差别,约 30%。

• p. 114 •

应用式(2-35)的结构能量差定理，可以通过对比不同晶格在 $\mathscr{R}=0.8$ 的体积时的 TB 键能来预言 pd 键合 AB 化合物的结构稳定性。这个 $\mathscr{R}$ 值保证两种晶格的二次矩 μ_2 相同。图 2-40 给出当 A 位置上的原子 p 能级与 B 位置上的原子 d 能级相等，即 $E_{pd}=E_p-E_d=0$ 条件下计算得到的结构能量对能带填充数 N 的关系。我们看到，随着 N 增加，结构的顺序为：CsCl→FeSi→CrB→NaCl→NiAs→(MnP)→NiAs→NaCl，其中 MnP 是一种畸变的 NiAs，放在括号内是因为它在 $N\simeq 9$ 时不准确具有最低能量。

由 2.5.2 节的讨论我们看到，CsCl，FeSi 和 CrB 这些晶格在能带填充数低时稳定是由于有相当大的三次矩 μ_3，因为这些密堆积结构类型有许多三原子环。另一方面，较开放的 NaCl 和 NiAs 结构类型没有最近邻三原子环，因而它们仅在 $N\geqslant 5.5$ 才稳定。NaCl 和 NiAs 的结构能量曲线颇为相似，正如根据 $NaCl_{6/6}$和 $NiAs_{6/6}$结构类型的相似性可以预期的(参见图 2-3)。这两条曲线的极小值在 $N\simeq 6$，对应于当全部 pd 键合轨道都被占据时费米能级的态密度极小值[参见 Pettifor 和 Podloucky(1986)图 3]。

• p. 115 •

结构能量不仅依赖于电子原子比或 N，也与 $E_{pd}=E_p-E_d$有关，后者是电负性差别的量度。因此，对应于原子能级差从 −10 到 +5eV(每步 2.5eV)范围的值计算了与图 2-40 相似的曲线。但是 Pettifor 和 Podloucky(1984，1986)没有将最稳定的预测结构绘在 E_{pd}对 N 的结构图上，而是采用了 N_p 对 N_d 的旋转坐标系，以便其结果可与图 2-38 上图的实验结果直接对比。N_p 和 N_d 分别为与 A，B 原子相连系的 p 和 d 价电子数。所得到的理论结构图绘于图 2-38 的下图。

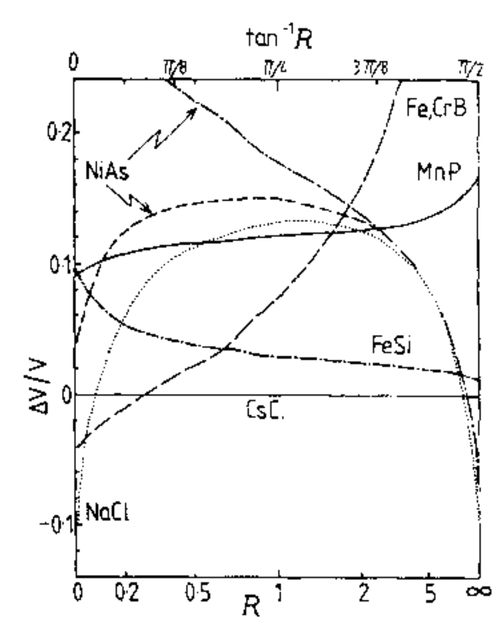


图 2-39 相对于 CsCl 晶格的体积变化分数与原子相对大小因子 $\mathscr{R}$(见正文)的关系。NiAs 的上面曲线和下面曲线分别对应于 $c/a=1.39$ 和 $(8/3)^{1/2}$(Pettifor 和 Podloucky，1984)

我们看到 TB 模型能够预测实验的 pd 键合 AB 结构图的明显形貌特征。其中，左上角的 NaCl 区与横跨到右边的 NiAs 区和延伸向下的硼化物区相毗邻。MnP 稳定性出现在 NiAs 区中间和右下角处，在那里与底下的 CsCl 区相毗邻。这个简单的 pd TB 模型的主要失败之处是它不能预

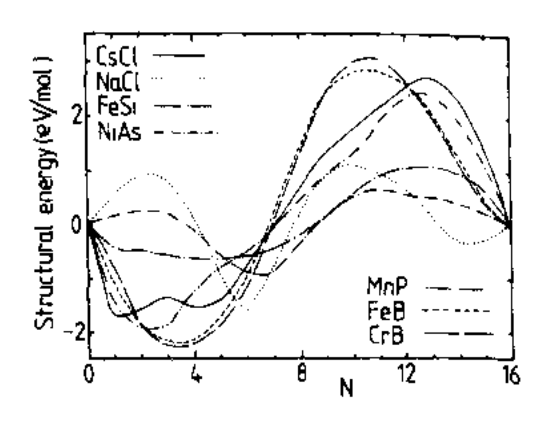


图 2-40 七种不同晶格在 $E_{pd}=0$ 条件下结构能量与能带填充数 N 的关系(Pettifor 和 Podloucky，1984)

测过渡金属硅化物的 FeSi 稳定性，其原因可能是在键合内完全忽略了 s 价电子。

· p. 116 ·

Lee(1991a,1991b)近年来研究了 AB_2 化合物的结构稳定性，其中 A 是周期表头四栏的电正性元素，B 是比较电负性的 sp 键合 B 族元素。他特别分析了十种主要的结构类别：$MgCu_2$、$MoSi_2$、$CeCd_2$、$CeCu_2$、MgAgAs、$CaIn_2$，AlB_2，$ThSi_2$，$ZrSi_2$ 和 Cu_2Sb(参见图 2-4)。将电正性元素 A 当作是把全部电子给与 B 位置，所以只需考虑 B 原子之间的键合。十种不同结构类型中所得到的共价键网络示于图 2-41。必须指出，(e)MgAgAs 对应于金刚石立方晶格，而(f)$CaIn_2$ 对应于金刚石六方结构。必须加上不同晶格的二次矩相等这个约束条件[参见式(2-40)]，才能用 TB Hückel 近似计算因 B 位置间的键合所引起的能带能量。

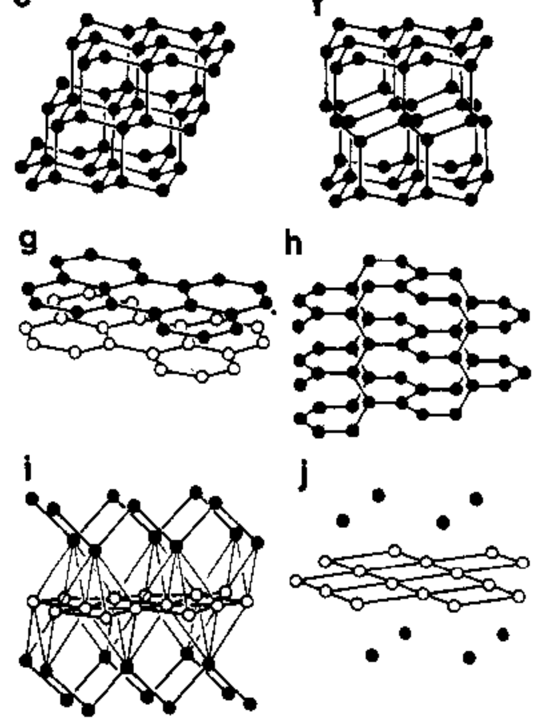


图 2-41 十种结构类型中的共价键网络。(a)$MgCu_2$，(b)$MoSi_2$，(c)$CeCd_2$，(d)$CeCu_2$，(e)MgAgAs，(f)$CaIn_2$，(g)AlB_2，(h)$ThSi_2$，(i)$ZrSi_2$，(j)Cu_2Sb. [获准由 Lee(1991a)复制，1991 美国化学学会版权]

图 2-42 为实验的和理论预测的结构稳定性范围与每个 AB_2 单元电子数的关系。我们看到，总体的一致性很好。不出意料，

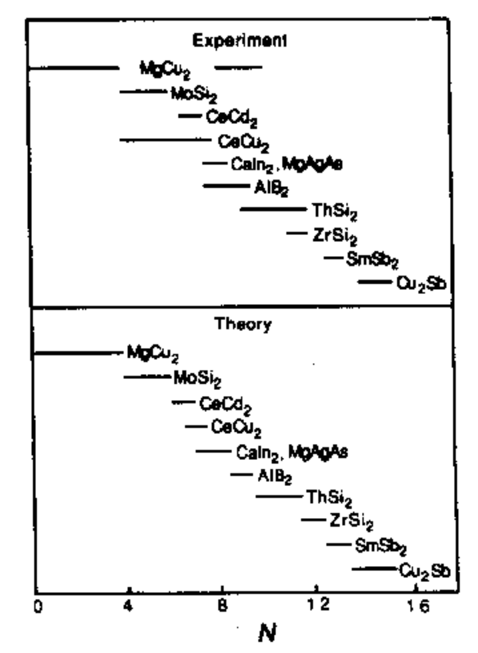


图 2-42 图 2-41 所示的 10 种 AB_2 结构类型的稳定性范围相对于能带填充数 N 作图，理论与实验结果对比

MgAgAs 和 $CaIn_2$ 的金刚石亚晶格在半满能带(对应于每 AB_2 单元有 8 个电子)情况是最稳定的。再者,通过矩量可将结构稳定性与局域形态连结起来。Lee(1991a,1991b)曾指出,由图 2-41(a)到(j)可观察到如下趋向:(a)$MgCu_2$ 含有许多键合原子的三角形;(b)$MoSi_2$ 既含有三角形也含有正方形;(c)$CeCd_2$ 和(d)$CeCu_2$ 含有正方形和六角形;(e)MgAgAs,(f)$CaIn_2$ 和(g)AlB_2 仅含有六角形;(h)$ThSi_2$ 不含小原子环;(i)$ZrSi_2$ 和(j)Cu_2Sb 仅含有正方形亚晶格。这与最简单的 s 价键矩量的论断一致,这种论断预言随着能带填充数增加,结构趋向于从具有三原子环变到具有六原子环,再到有四原子环的结构[参见 Lee(1991b)的图 3 及 Pettifor 和 Aoki(1991)的图 3]。但是,正如 sp^3 键合元素那样,角度特征对于决定非环结构对矩量贡献的大小也是重要的(参见图 2-33 和 2-34)。

总之,用简单的 TB 模型可以理解实验的二元化合物结构图内所观察到的结构趋向。

2.6 固溶体的结构稳定性

· p. 117 ·

为了说明电子理论在理解固溶体行为所能起的作用,我们来考虑图 2-43 中两个相图所描绘的实例。图(a)为 Cu—Pd 相图,其中在 600℃以上温度形成连续固溶体。由熔体冷却时逐步出现短程序(SRO),在 Cu_3Pd 成分附近短程序是长程有序超结构 α' 和 α'' 的先驱态。图 2-43(b)为熟知的 Cu—Zn 相图,其中随合金元素浓度或电子原子比的增加,α 相初始固溶体让位给 β,γ,δ 和 ε 相。我们将看到电子理论既能预言 Cu-Pd 以 f.c.c. 为基础的固溶体中 SRO 的性质(Gyorffy 和 Stocks,1983),原则上也能说明不同的无序的 Hume-Rothery 相之间的转变(Massalski 和 Mizutani,1979)。

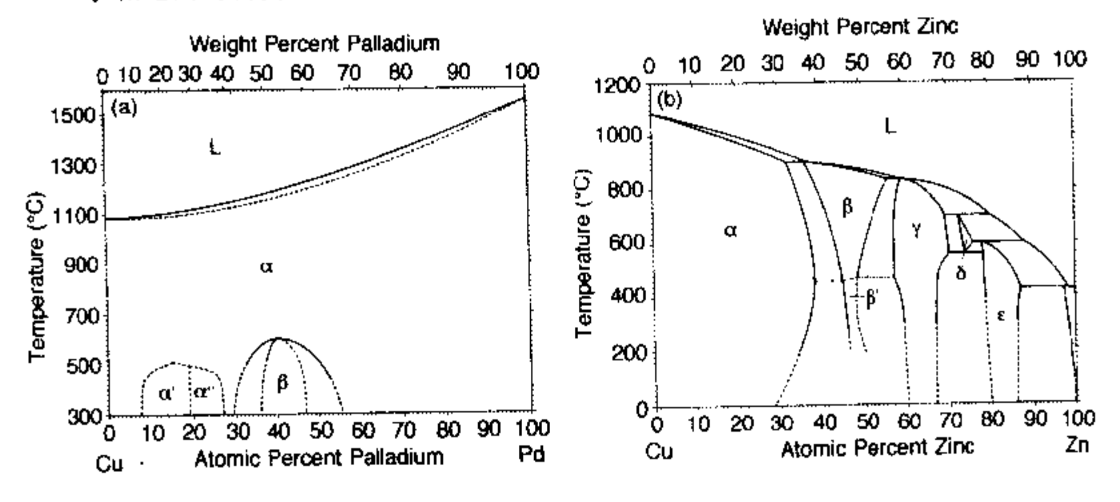


图 2-43 Cu—Pd(a)和 Cu—Zn(b)相图(根据 Massalski,1986)

无序固溶体的平均电子结构可以用相干势近似(Coherent Potential approximation,CPA)恰当地描述[参见 Ducastelle(1991)第六章及其参考文献]。这种平均场近似曾施用于立方 f.c.c. 和 b.c.c. 无序合金,并使用了最先由 Korringa,Kohn 和 Rostoker 就有序晶格发展起来的散射理论,综合成所谓 KKR-CPA 方法[参见 Gyorffy 等(1991)及其引用文献]。假如无序合金的组元原子化学性质差别不太大,则费米面仍然是分明的并可以在实验上用正电子湮没技术绘出(Berko,1979)。

无序Cu-Pd合金费米面的理论预测结果在图2-44中给出(Gyorffy和Stocks,1983;Gyorffy等,1991)。(a)图表明在布里渊区的ΓXWKWXΓ平面内费米能级上的布洛赫谱函数$A(\boldsymbol{k},E_f)$确实很窄,说明即使在无序态中费米面仍然很明锐。但是最重要的是,图2-44(b)显示在垂直于ΓK方向上有一个很平的费米面片,其上分布的波矢量随合金浓度c或每原子的平均电子数e/a而变。费米面横跨这些平片的相互套入将导致形成浓度波的趋向。浓度波与基础的f.c.c.晶格是无公度的。图2-44(c)说明,理论预测的无公度性与Cu-Pd固溶体的电子漫散射实验结果非常一致(Oshima和Watanabe,1976)。不久以前,无公度近程序的这些KKR-CPA计算曾用作预测低温下向有公度相α'和α''(图2-43)转变的基础(Cedar等,1992)。必须注意到,LDF计算正确预言在绝对零度50—50合金会有序化成为b.c.c.基的CsCl结构,而不是成为f.c.c.基的CuAu结构类型(Lu等,1991)。

·p.118·

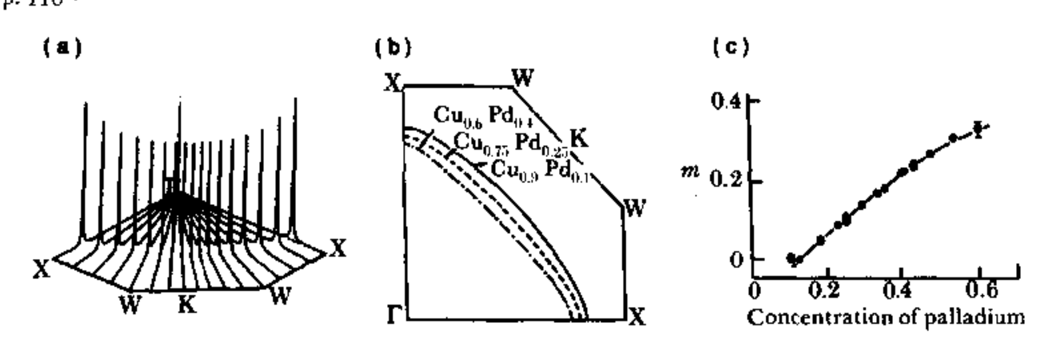


图2-44 (a)$Cu_{0.75}Pd_{0.25}$合金布里渊区ΓXWKWXΓ平面内费米能级E_F上的布洛赫谱函数$A(\boldsymbol{k},E_F)$(参见图5-1)。(b)理论计算费米面随浓度的演化。(c)无公度性$m=2[\sqrt{2}-2k_F(011)]$随浓度的变化,理论曲线与实验点落在同一曲线[获准由Gyorffy等(1991)复制]

图2-43(b)说明Cu-Zn系统出现了不同的Hume-Rothery电子相。对此Jones(1937)曾用刚性能带近似(rigid band approximation-RBA)进行探索。该近似假定合金化的作用只是改变能带的占有数而不改变其形状。假若考虑晶格膨胀而使能带宽度成比例变化,则RBA对于Cu-Zn合金曾是一种极好的近似,实验上与比热和正电子湮没的结果很相符,理论上在对费米面形状和态密度的预测上,RBA和CPA相比也相当好(参见如Massalski,1989)。

用刚性能带近似预测Cu-Zn系统的结构趋向如图2-45(a)所示。由图可看到所预期的趋向,即随电子原子比的增加由f.c.c.(α相)变为b.c.c.(β相),再到h.c.p.(ε相)(Paxton等,1992)。随着能带填充数N增加而呈现的这个趋向是如下两个步骤的直接结果:先考虑电子刚性地占据铜的态密度,即中图的$n(E)$,再比较不同晶格的总的能带能量,即

$$\Delta U = \Delta\left[\int^{E_F} En(E)\mathrm{d}E\right] \tag{2-47}$$

其中

$$N = \int^{E_F} n(E)\mathrm{d}E \tag{2-48}$$

由式(2-47)可得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}N}(\Delta U)=\Delta\left[\frac{\mathrm{d}E_{\mathrm{F}}}{\mathrm{d}N}E_{\mathrm{F}}n(E_{\mathrm{F}})\right]=\Delta E_{\mathrm{F}} \tag{2-49}$$

因为在式(2-48)对 N 求导数时我们直接有

$$\frac{\mathrm{d}E_{\mathrm{F}}}{\mathrm{d}N}n(E_{\mathrm{F}})=1 \tag{2-50}$$

进一步的由式(2-49)和(2-50)可得到

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}N^2}(\Delta U)=\Delta\left[\frac{1}{n(E_{\mathrm{F}})}\right] \tag{2-51}$$

• p. 119 •

因此,正如 Jones(1962)最先指出的,图 2-45a 中的能带能量差曲线可以用中图的态密度的相对行为来理解。由式(2-49)可见上图曲线的稳定点对应于(c)图中使 ΔE_{F} 等于零的能带占有数。再者,稳定点是极大值或是极小值取决于费米能级的态密度相对值[见式(2-51)]。具体地说,b. c. c. —f. c. c. 的能量差曲线在 $N=11.6$ 附近有一极小值,对应于 b. c. c. 的态密度最低,而 h. c. p. —f. c. c. 曲线在 $N=11.9$ 附近有极小值,对应于 h. c. p. 的态密度最低。在 $N=11$ 附近,f. c. c. 结构最稳定,该处 $\Delta E_{\mathrm{F}}\simeq 0$ 而且 f. c. c. 的态密度最低。

这些 Hume-Rothery 电子相的结构趋向是由态密度的 van Hove 奇异性所驱动的,后者起因于特定布里渊区或 Jones 区边界上的能带隙[参见 Massalski 和 Mizutani(1979)图 8-17,该图显示 γ 相的理论与实验结果间令人印象深刻的关联]。因此,当 Stroud 和 Ashcroft(1971)和 Evans 等(1979)的 NFE 二级微扰理论结果发现其能量差曲线与图 2-45 的上图曲线非常相似(指离开富铜一端处,在富铜端局域赝势预言的结构不正确),就不完全令人惊讶了。b. c. c. —f. c. c. 和 h. c. p. —f. c. c. 与能带填充数关系曲线的强烈弯曲只有在显式包含 Lindhard 响应函数在 $q=2k_{\mathrm{F}}$ 处斜率的微弱对数奇异性(参见图 2-20)条件下才会重复。正是由于这个原因,这些 Hume-

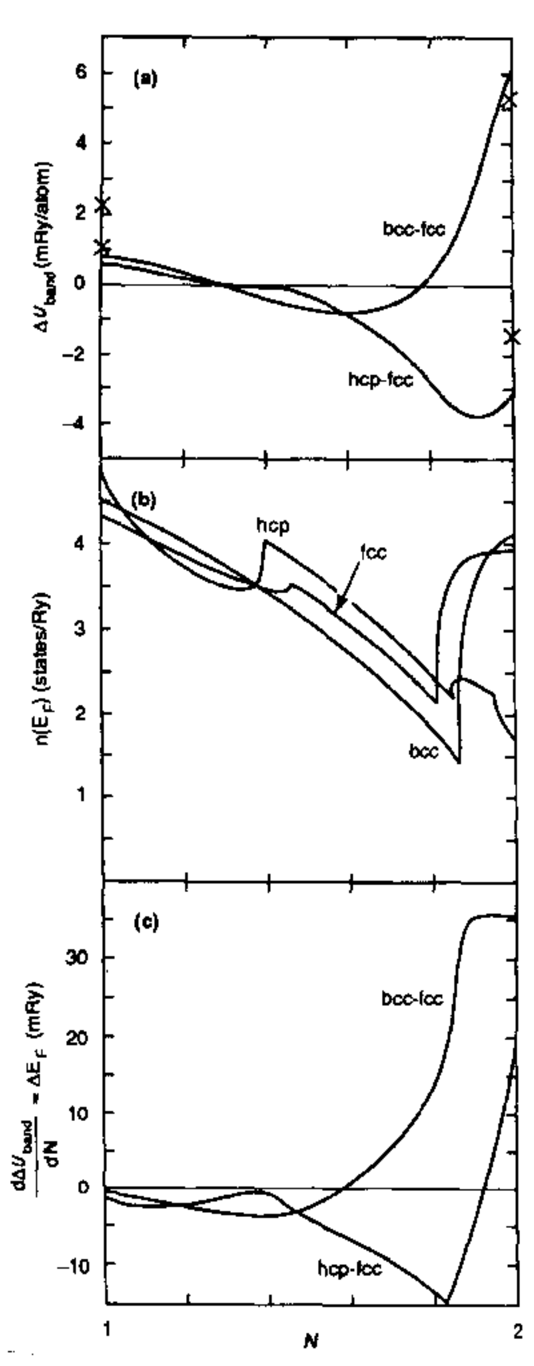


图 2-45 用刚性能带近似分析 Cu—Zn 合金 f. c. c.、b. c. c. 和 h. c. p. 的相对结构稳定性. (a)与元素铜的刚性能带相比的能带能量差对能带填充数 N 的关系。(b)f. c. c.、b. c. c. 和 h. c. p. 晶格的费米能级态密度对能带填充数 N 的关系。(c)费米能之差 ΔE_{F} 与能带填充数 N 的关系[获准由 Paxton 等(1992)复制]

Rothery 合金被正确地称之谓电子相,因为上述奇异性只能由电子原子比(通过 $2k_F$)所策动而与特定的化学组元(通过赝势)无关。

· p. 120 ·

2.7 展　望

本章评述了对元素、二元化合物和无序合金在绝对零度下结构稳定性起源的理解的近期发展。我们可以预计,在从基本原理预测相图方面下一个 10 年会有迅速进展,并将把电子理论(本章所讨论的)和统计力学(本丛书第 5 卷第 3 章 Binder 讨论的)结合在一起。在 Ducastelle(1991)的精彩论著中已对此方面的初步工作进行了评述。

2.8 参考文献

Abell, G. C. (1985), *Phys. Rev. B 31*, 6184.

Allan, G., Lannoo, M. (1983), *J. Phys. (Paris) 44*, 1355.

Andersen, O. K. (1980), in: *Electrons at the Fermi Surface:* Springford, M. (Ed.). Cambridge: Cambridge University Press, Sec. 5.3.

Ashcroft, N. W. (1966), *Phys. Lett. 23*, 48.

Berko, S. (1979), in: *Electrons in Disordered Metals and at Metallic Surfaces:* Phariseau, P., Gyorffy, B. L., Scheire, L. (Eds.). New York: Plenum, p. 239.

Bieber, A., Gautier, F. (1981), *Solid State Commun. 38*, 1219.

Binder, K. (1991), in: *Materials Science and Technology, Vol. 5:* Haasen, P. (Ed.). Weinheim: VCH, Chap. 3.

Brovman, E. G., Kagan, Y., Kholas, A. (1970), *Sov. Phys.-JETP 30*, 883.

Burdett, J. K. (1982), *J. Solid State Chem. 45*, 399.

Burdett, J. K. (1988), *Acc. Chem. Res. 21*, 189.

Burdett, J. K., Lee, S. (1985), *J. Am. Chem. Soc. 107*, 3063.

Burgers, W. G. (1934), *Physica 1*, 561.

Callaway, J., March, N. H. (1984), *Solid State Phys. 38*, 135.

Carlsson, A. E. (1989), in: *Atomistic Simulations of Materials: Beyond Pair Potentials:* Vitek, V., Srolovitz, D. J. (Eds.). New York: Plenum, p. 103.

Cedar, G., de Fontaine, D., Dreysse, H., Nicholson, D. M., Stocks, G. M., Gyorffy, B. L. (1992), to be published.

Chelikowsky, J. R. (1987), *Phys. Rev. B 35*, 1174.

Chelikowsky, J. R., Burdett, J. K. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 961.

Chen, Y., Ho, K. M., Harmon, B. N. (1988), *Phys. Rev. B 37*, 283.

Christensen, N. E., Satpathy, S., Pawlowska, Z. (1987), *Phys. Rev. B 36*, 1032.

Cohen, R. E., Pickett, W. E., Krakauer, H. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 831.

Cottrell, A. H. (1988), *Introduction to the Modern Theory of Metals*. London: Institute of Metals.

Cottrell, A. H. (1989), *Mater. Sci. Technol. 5*, 1165.

Cottrell, A. H. (1991), *Mater. Sci. Technol. 7*, 981.

Cressoni, J. C., Pettifor, D. G. (1991), *J. Phys.: Condens. Matter 3*, 495.

Cyrot-Lackmann, F. (1968), *J. Phys. Chem. Solids 29*, 1235.

Donohue, J. (1974), *The Structure of the Elements*. New York: Wiley.

Ducastelle, F. (1970), *J. Phys. (Paris) 31*, 1055.

Ducastelle, F. (1991), *Order and Phase Stability in Alloys*. Amsterdam: North-Holland.

Ducastelle, F., Cyrot-Lackmann, F. (1971), *J. Phys. Chem. Solids 32*, 285.

Duclos, S. J., Vohra, Y. K., Ruoff, A. L. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 775.

Duthie, J. C., Pettifor, D. G. (1977), *Phys. Rev. Lett. 38*, 564.

Evans, R., Lloyd, P., Rahman, S. M. M. (1979), *J. Phys. F 9*, 1939.

Finnis, M. W. (1974), *J. Phys. F4*, 1645.

Foulkes, W. M. C., Haydock, R. (1989), *Phys. Rev. B 39*, 12520.

Friedel, J. (1952), *Phil. Mag. 43*, 153.

Fu, C. L. (1989), *Philos. Mag. Lett. 58*, 199.

Fu, C. L. (1990), *Phil. Mag. Lett. 62*, 159.

Fu, C. L., Yoo, M. H. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 133*, 81.

Fu, C. L., Yoo, M. H. (1990), *Philos. Mag. Lett. 62*, 159.

Gaspard, J. P., Lambin, P. (1985), in: *The Recursion Method and Its Applications:* Pettifor, D. G., Weaire, P. L. (Eds.), Springer Ser. Solid-State Sci., Vol. 58. Berlin: Springer, p. 75.

Gelatt, C. D., Moruzzi, V. L., Williams, A. R. (1980), unpublished.

Goodwin, L., Skinner, A. J., Pettifor, D. G. (1989), *Europhys. Lett. 9*, 701.

Gyorffy, B. L., Stocks, G. M. (1983), *Phys. Rev. Lett. 50*, 374.

Gyorffy, B. L., Stocks, G. M., Ginatempo, B., Johnson, D. D., Nicholson, D. M., Pinski, F. J., Staunton, J. B., Winter, H. (1991), *Philos. Trans. R. Soc. London 334*, 515.

Hafner, J. (1977), *Phys. Rev. B 15*, 617.

Hafner, J. (1989), in: *The Structures of Binary Compounds:* de Boer, F. R., Pettifor, D. G. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, p. 147.

Hafner, J., Heine, V. (1983), *J. Phys. F 13*, 2479.

Hafner, J., Heine, V. (1986), *J. Phys. F 16*, 1429.

Harris, J. (1985), *Phys. Rev. B 31*, 1770.

Harrison, W. A. (1966), *Pseudopotentials in the Theory of Metals*. New York: Benjamin.

Harrison, W. A. (1980), *Electronic Structure and the Properties of Solids*. San Francisco, Freeman.

Hasegawa, H., Pettifor, D. G. (1983), *Phys. Rev. Lett. 50*, 130.

Haydock, R., Heine, V., Kelly, M. J. (1972), *J. Phys. C 5*, 2845.

Heine, V., Abarenkov, I. (1964), *Philos. Mag. 9*, 451.

Heine, V., Weaire, D. (1970), *Solid State Phys. 24*, 1.

Herman, F., Skillman, S. (1963), *Atomic Structure Calculations*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall.

Ho, K. M., Harmon, B. N. (1990), *Mater. Sci. Eng. A 127*, 155.

Hoffmann, R. (1988), *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*. New York: VCH.

Hohenberg, P., Kohn, W. (1964), *Phys. Rev.* 136 B, 864.

Hoistad, L. M., Lee, S. (1991), *J. Am. Chem. Soc. 113*, 8216.

Hume-Rothery, W. (1962), *Atomic Theory for Students of Metallurgy*. London: Institute of Metals.

Inglesfield, J. E. (1971), *J. Phys. C4*, 1003.

Janak, J. F., Williams, A. R. (1976), *Phys. Rev. B 14*, 4199.

Jensen, W. B. (1989), in: *The Structures of Binary*

Compounds: de Boer, F. R., Pettifor, D. G. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, p. 105.
Johnson, R. A. (1988), *Phys. Rev. B 37*, 3924.
Jones, H. (1937), *Proc. Phys. Soc. A 49*, 250.
Jones, H. (1962), *J. Phys. Radium 23*, 67.
Jones, R. O., Gunnarsson, O. (1989), *Rev. Mod. Phys. 61*, 689.
Kohn, W., Sham, L. J. (1965), *Phys. Rev. 140*, A1133.
Krause, C. W., Morris, J. W. (1974), *Acta Metall. 22*, 767.
Lee, S. (1991a), *J. Am. Chem. Soc. 113*, 101.
Lee, S. (1991b), *Acc. Chem. Res. 24*, 249.
Liu, C. T. (1984), in: *High-Temperature Alloys: Theory and Design:* Stiegler, J. O. (Ed.). New York: AIME, p. 289.
Liu, C. T., Horton, J. A., Pettifor, D. G. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 133*, 37.
Lu, Z. W., Wei, S.-H., Zunger, A. (1991), *Phys. Rev. B44*, 3387.
Lundquist, S., March, N. H. (Eds.) (1983), *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. New York: Plenum.
Madsen, J., Andersen, O. K., Poulsen, U. K., Jepsen, O. (1976), in: *Magnetism and Magnetic Materials*, Becker, J. J., Lander, G. H. (Eds.). New York: American Institute of Physics, p. 327.
Majewski, J. A., Vogl, P. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 1366.
Majewski, J. A., Vogl, P. (1987), *Phys. Rev. B 35*, 9679.
Majewski, J. A., Vogl, P. (1989), in: *The Structures of Binary Compounds:* de Boer, F. R., Pettifor, D. G. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, p. 287.
Massalski, T. B., (Ed. in Chief) (1986), *Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1:* Murray, J. L., Bennett, L. H., Baker, H. (Eds.). Metals Park, OH: American Society for Metals.
Massalski, T. B. (1989), *Metall. Trans. 20 B*, 445.
Massalski, T. B., Mizutani, U. (1979), *Prog. Mater. Sci. 22*, 151.
McMahan, A. K., Moriarty, J. A. (1983), *Phys. Rev. B 27*, 3235.
McMahan, A. K., Young, D. A. (1984), *Phys. Lett. 105 A*, 129.
Mooij, B., Buschow, K. H. J. (1987), *Philips J. Res. 42*, 246.
Moriarty, J. A. (1982), *Phys. Rev. B 26*, 1754.
Moriarty, J. A. (1983), *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. 17*, 541.
Moriarty, J. A. (1988), *Phys. Lett. 131*, 41.
Moriarty, J. A., McMahan, A. K. (1982), *Phys. Rev. Lett. 48*, 809.
Moruzzi, V. L., Janak, J. F., Williams, A. R. (1978), *Calculated Electronic Properties of Metals*. New York: Pergamon.
Mott, N. F., Jones, H. (1936), *Properties of Metals and Alloys*. New York: Dover. Chap. 7.
Ohta, Y., Pettifor, D. G. (1989), *J. Phys.: Condens. Matter 2*, 8189.
Olijnyk, H., Holzapfel, W. B. (1985), *Phys. Rev. B 31*, 4682.
Oshima, K., Watanabe, D. (1976), *Acta Crystallogr. A 32*, 883.
Parr, R. G., Yang, W. (1989), *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press.
Paxton, A. T., Methfessel, M., Polatoglou, H. M. (1990), *Phys. Rev. B 41*, 8127.
Paxton, A. T., Methfessel, M., Pettifor, D. G. (1992), in preparation.
Pearson, W. B. (1972). *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. New York: Wiley.
Pettifor, D. G. (1972), in: *Metallurgical Chemistry:* Kubachewski, O. (Ed.), London: HMSO, p. 191.
Pettifor, D. G. (1976), *Commun. Phys. 1*, 141.
Pettifor, D. G. (1978), *J. Chem. Phys. 69*, 2930.
Pettifor, D. G. (1982), *Phys. Scr. T1*, 26.
Pettifor, D. G. (1983), in: Physical Metallurgy: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, Chap. 3.
Pettifor, D. G. (1986), *J. Phys. C 19*, 285.
Pettifor, D. G. (1987), *Solid State Phys. 40*, 43.
Pettifor, D. G. (1988a), *Mater. Sci. Technol. 4*, 2480.
Pettifor, D. G. (1988b), *Physica B 149*, 3.
Pettifor, D. G. (1990), in: *Many-Atom Interactions in Solids:* Nieminen, R. M., Puska, M. J., Manninen, M. (Eds.), Springer Proc. Phys., Vol. 48. Berlin: Springer, p. 64.
Pettifor, D. G. (1991), in: *Intermetallic Compounds – Structure and Mechanial Properties:* Izumi, O. (Ed.). Sendai: Japan Institute of Metals, p. 149.
Pettifor, D. G., Aoki, M. (1991), *Philos. Trans. R. Soc. London A 334*, 439.
Pettifor, D. G., Gelatt, C. D. (1983), in: *Atomistics of Fracture:* Latanision, R. M., Pickens, J. R. (Eds.). New York: Plenum, p. 296.
Pettifor, D. G., Podloucky, R. (1984), *Phys. Rev. Lett. 53*, 1080.
Pettifor, D. G., Podloucky, R. (1986), *J. Phys. C 19*, 315.
Pettifor, D. G., Varma, C. M. (1979), *J. Phys. C 12*, L253.
Pettifor, D. G., Ward, M. A. (1984), *Solid State Commun. 49*, 291.
Phillips, J. C. (1973), *Bonds and Bands in Semiconductors*, New York: Academic.
Pickett, W. E. (1989), *Rev. Md. Phys. 61*, 433.
Schiff, L. I. (1968), *Quantum Mechanics*, New York: McGraw-Hill.
van Schilfgaarde, M., Paxton, A. T., Pasturel, A., Methfessel, M. (1990), *Materials Res. Soc. Symp. Proc. 186*, 107.
Skriver, H. L. (1985), *Phys. Rev. B 31*, 1909.
Slater, J. C. (1951), *Phys. Rev. 81*, 385.
Slater, J. C., Koster, G. F. (1954), *Phys. Rev. 94*, 1498.
Sluiter, M., de Fontaine, D., Guo, X. Q., Podloucky, R., Freeman, A. J. (1990), *Phys. Rev. B 42*, 10460
Stroud, D., Ashcroft, N. W. (1971), *J. Phys. F 1*, 113.
Subramanian, P. R., Simmons, J. P., Mendiratta, M. G., Dimiduk, D. M. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 133*, 51.
Sutton, A. P., Finnis, M. W., Pettifor, D. G., Ohta, Y. (1988), *J. Phys. C 21*, 35.
Turchi, P., Ducastelle, F. (1985), in: *The Recursion Method and Its Applications*. Pettifor, D. G.,

Weaire, D. L. (Eds.), Springer Ser. Solid-State Sci., Vol. 58, Berlin: Springer, p. 104.
Turchi, P., Treglia, G., Ducastelle, F. (1983), *J. Phys. F 13*, 2543.
Villars, P., Calvert, L. D. (1985), in: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, Vols. 1, 2, 3.* Metal Park, OH: American Society for Metals.
Villars, P., Mathis, K., Hullinger, F. (1989), in: *The Structures of Binary Compounds:* de Boer, F. R., Pettifor, D. G. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, p. 1.
Weiss, R. J. (1963), *Proc. Phys. Soc. 82*, 281.
Wells, A. F. (1975), *Structural Inorganic Chemistry.* Oxford: Clarendon.
Wyatt, T. K., Pettifor, D. G., Jacobs, R. L. (1991). *The Structural Stability of sp-bonded Metals.* Third Year Project, Imperial College, London.
Yin, M. T., Cohen, M. L. (1982), *Phys. Rev. B 26*, 3259.
Yin, M. T.; Cohen, M. L. (1983), *Phys. Rev. Lett. 50*, 2006.
Zener, C. (1947), *Phys. Rev. 71*, 846.

一般阅读资料

Cottrell, A. H. (1988), *Introduction to the Modern Theory of Metals.* London: Institute of Metals.
Ducastelle, F. (1991), in: *Cohesion and Structure*, Vol. 3: *Order and Phase Stabilities in Alloys:* de Boer, F. R., Pettifor, D. G. (Eds.). Amsterdam: North-Holland.
Hafner, J. (1987), *From Hamiltonians to Phase Diagrams.* Berlin: Springer.
Harrison, W. A. (1980), *Electronic Structure and the Properties of Solids.* San Francisco: Freeman.
Majewski, J. A., Vogl, P. (1989), "Quantum Theory of Structure: Tight-Binding Systems" in: *Cohesion and Structure,* Vol. 2: *The Structures of Binary Compounds,* de Boer, F. R., Pettifor, D. G. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, Chap. 4.
Pettifor, D. G. (1983), in: *Physical Metallurgy:* Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, Chap. 3.
Pettifor, D. G., Cottrell, A. H. (Eds.) (1992), *Electron Theory in Alloy Design*. London: Institute of Materials.

3 金属间化合物及中间相的结构

Riccardo Ferro and Adriana Saccone
Istitwto di Chimica Generate,Universita di Genova,Genova,Italy
(孙祖庆 张卫军译 朱逢吾校)

目录

符号与缩语表

a,b,c	点阵常数
a),b),……	单胞中原子位置的Wyckoff符号
CN	配位数
d	原子间距(一般以微微米为单位)
d_{XY}	X和Y原子间距离
d_{min}	最小原子间距
d_r	约化原子间距($d_r=d/d_{min}$)
$\underset{\cdot\cdot}{d}$	维数注角
D_X	X原子的原子直径
e_A,e_C	(正离子或负离子)价电子数
$ECoN_j$	Hoppe方法中j组元的有效配位数(见3.6.2.5节)
ΔH_{form}	生成焓
L_i	i组元的升华热
M	门捷列夫(Mendeleev)数

Me,X,Y	未确定元素的代号
n	单位配位基的价电子数
$\bar{n}$	平均量子数
n_i	i 类原子数
n_{WS}	Wigner-Seitz 胞边界处电子浓度
P^N	Schlafli 符号
R_i	i 原子的半径
$R_{CN12,i}$	配位数为 12 时 i 原子半径
$R_{Z,i}$	i 元素的 Zunger 赝势半径
R_n	键序(键强,单位配位基价电子数)为 n 时的半径
S	约化应变系数
T_c	临界温度
T_R	Gschneidner 约化温度
v_-	空缺位置
ΔV_{form}	合成体积(化合物与组元间平均原子体积之差)
V_{at}	原子体积
V_{cell}	单胞体积
V_{sph}	“球形原子”的原子体积
VE	价电子
VEC	价电子浓度
X	电负性
X_{MB}	电负性(按 Martynov-Batsanov 度量)
x, x_i	摩尔分数(i 组元的摩尔分数)
x, y, z	晶体坐标符号,或原子在单胞中的分数坐标
Δ_{ij}	Pearson 单胞尺寸分析中 i 和 j 原子间距的实验和计算值之差
ε	半径(或直径)比,$\varepsilon = R_X/R_Y = D_X/D_Y$
Φ_i^*	元素 A_i 的功函数(Miedema 表示式中)
φ	空间填充参数
χ_A	(A 原子的)化学标度
RE	稀土元素

cF,hR,tP… 及相似的两字母编码:点阵符号(见表 3-4)

cF8,hP6,tP10… 及相似的字母—数字编码;单胞的 Pearson 符号(见 3.3.3 节)

P,I,F,W,G,R 等 点阵集合符号(见 3.3.5.4 节)

3^6,3636,$3^2 4^2$ 及相似的数字符号:原子层网中结点(Schlafli)符号(见 3.3.5.2 节)

$4^{2.1}1^{4.0}\cdots 8^{0.3}$ 及相似符号:原子环境符号(配位多面体,见 3.6.2.6 节)

$4, 4', 4'', 4t, 4l, 6, 6', 6o, 6p, \cdots$ 及相似数字和数字—字母符号:配位符号(见表 3-5)

$Au^{1}_{0}Au^{4}_{0}Cu^{5}_{1/2}, Cu^{A}_{0}Cu^{B}_{1/3}Cu^{C}_{2/3}, \cdots$ 及相似符号:原子层堆垛顺序表示符(见 3.3.5.2 节)

ABABA…,c,…h,…hc,等 原子层堆垛类型的交替符号表示(见 3.3.5.2 节)

• p. 127 •

3.1 引　　言

3.1.1 简介

在固体化学领域，一类很重要的物质是中间相和金属间化合物。这类物质的一些最基本的特征可以由图 3-1 和图 3-2 加以描述。事实上，在二元和多元金属系中，可以有几种晶体相存在（端际相和中间相，稳态相和亚稳态相）。

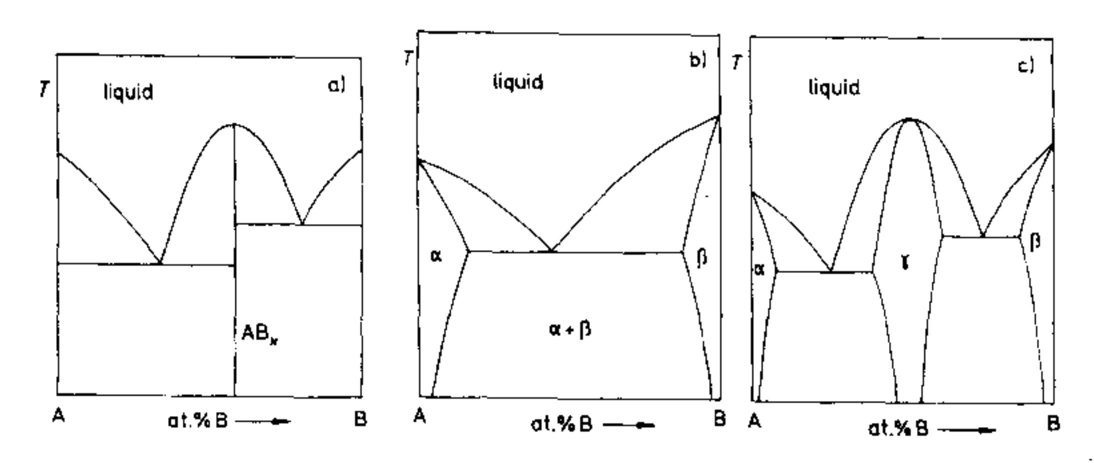


图 3-1　简单二元相图举例。(a)在化学当量成分 AB_x 形成同熔点化合物。(b)不形成中间相。但形成有限固溶度的端际相。(c)在形成两种有限固溶度的端际相（α 和 β 相）的同时，还在一定成分范围形成中间相

图 3-1 为二元合金相图的简单示意图。在所有这些相图中，注意固相形成。图 3-1a 中有固溶度几乎为零的 AB_x 相，该相具有与其组元不同的晶体结构。从热力学角度出发，所有这类相的成分都在一定范围内变化。但是，在一定的场合，相成分的可变化范围是非常小的（即成分不可变相或当量成分相，更确切地讲，是"化合物"）。

• p. 128 •

与其相反的是，在图 3-1(b)和图 3-1(c)中，固态相的成分却是可变的（非当量成分相）。在已发表的相图中，我们可以看到端际相（图 3-1b 和 c）和中间相（图 3-1c）的例子。这些相存在于某一成分范围内（有一定的固溶度）；对端际相而言，这一范围包括了组元成分在内的固溶区，通常随温度改变而变化。[在以前的文献中，当量成分和非当量成分相常被称为'道尔顿合金'(daltonides)和'贝陀立合金'(berthollides)。但无机化学命名学会(IUPAC)后来不再提倡这种称呼(Leigh，1990)。]

图 3-2 给出的是更为复杂的例子：一些典型的三元系合金相图的等压等温截面。

在图 3-2(a)所代表的三元系中，可以看到几种二元或三元当量成分相。在图 3-2(b)所示的合金系中，存在不同类型成分变化的化合物相。我们可以用不同的名称来区分这些相，如：'点性相'、'线性相'和'面性相'等；显然，'点性相'是用成分三角形中的一个点表示，更一般性的描述是，用一点来描述相成分的简单程度。

• p. 129 •

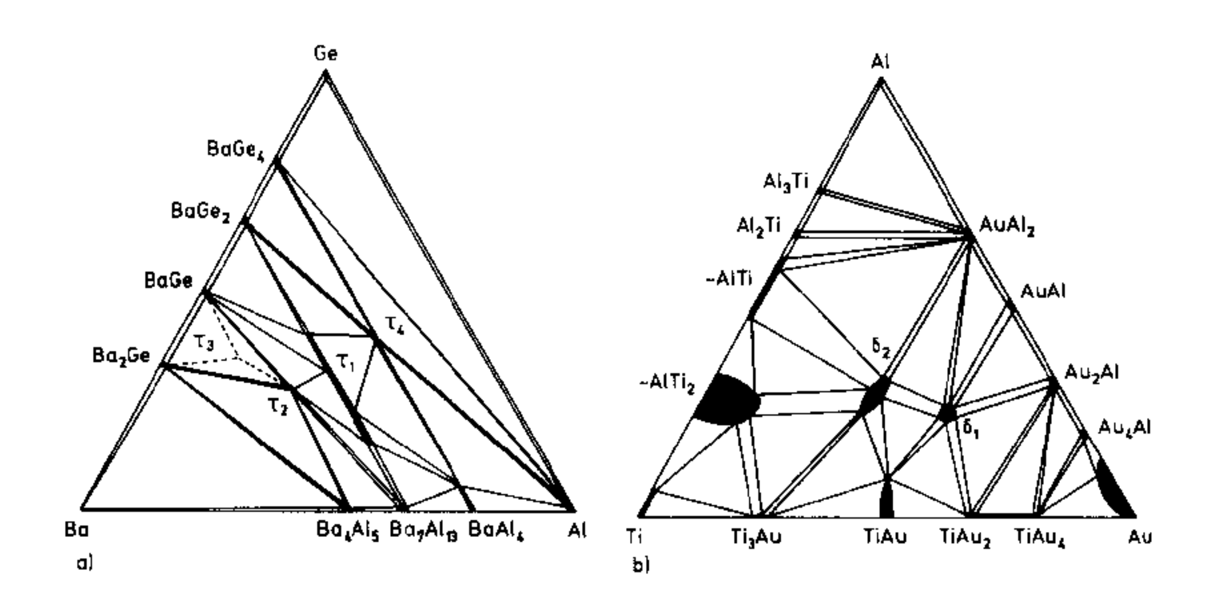


图 3-2 实际三元系的等压等温截面(引自"三元合金",Petzow 和 Effenberg,1990,Vol. 3)。(a)Ba－Al－Ge 系。在边上二元系形成化合物的同时也观察到一些三元相。τ_1:$Ba(Al_xGe_{1-x})_2$ 线性相,$0.41<x<0.77$,τ_2:$Ba_3Al_2Ge_2$,τ_3:$Ba_{10}Al_3Ge_7$,τ_4:$BaAl_2Ge_2$,点性相。(b)Ti－Au－Al 系。三个二元系统都形成几个中间相,特点是具有一定成分范围(这儿用的是理想简单的化学式表达)。还有两个三元面性相。它们的成分范围分别接近 $TiAu_2Al$(δ_1)和 TiAuAl(δ_2)

就以上所述的各种相,需要根据它们的化学成分和结构来加以识别和分类。为了与其它化学领域的表述方法相一致,某一相的特征应根据已经精确定义的准则所确定的特殊化学(和结构)符号来表示。但是,相对而言,在中间相(更广泛地讲,在固体化学)研究领域,这项工作比其它化合物要复杂得多;这主要与其化学特性(存在成分可变的相)和结构特征有关(金属间化合物通常是非分子属性的,而常规的化学符号主要是用来表示分子单元的)。因而,目前还没有一个完整的、被普遍接受的方法来表征金属间化合物。

这些问题将会在下一节中作详细讨论,以期对一些所选择的常见中间相加以描述,并能表征其晶体化学基本特征。如果读者想了解所有中间相的详尽描述及对其晶体化学的深入讨论,应参阅参考文献中所列举的有关书目。一些特定专题的参考书将会在后续段落中进一步介绍。

对于想了解金属间化合物学科发展历史的读者,可以阅读 Westbook(1977)所写的有关金属间化合物过去和未来的综述。在这篇综述中,Westbook 选择以下问题来讨论其发展历程:

(a) 金属间化合物的现代新概念的引入;

(b) 相图的发展;

(c) 电子浓度对确定中间相稳定性的作用;

(d) 几何因素对中间相稳定性的影响;

(e) 点缺陷概念及其与非当量成分化合物的关系;

(f) 金属间化合物中晶界的特殊作用。

Westbook(1977)曾按年度介绍了已发表的二元合金相图(从大约 1830 年的 Pb-Sn,

Sn-Bi 等相图起)和金属间化合物数量的增长;指出了研究这些物质首先遇到的一些典型问题如,金属间化合物的形成不能用简单的化合物概念来解释;某些化合物不像普通盐类那样有特定的原子比关系,而是有可变的成分范围;最后,联系热力学及晶体化学的发展历史,讨论了中间相分类学的发展及中间相的应用。

3.1.2 中间相的表征

要对中间相作出识别和晶体化学的表征,需要分析并确定以下几点:

(a) 化学成分(成分范围及其与温度、压力的关系)。

(b) 结构类型(晶系,空间群,单胞内原子数和原子占位表)。

(c) 描述同一族结构相中特定相的晶系参数(单胞尺寸,占位特点,如原子占位不固定还需确定每个被占位置的坐标指数)。

(d) 体积参数(相的摩尔体积,相形成体积收缩率或膨胀率,空间填充度等)。

(e) 原子间相互作用参数(局部原子配位度,长程有序,原子间距,原子间距与原子直径比等)。

显然,以上所提到的各种参数并非都是相互无关的。比如,(d)和(e)项中有严格内在关系的参数可由(b)和(c)项所给值计算出来,同时也可算出该相的实际化学成分。

• p. 130 •

以上所述各参量(和它们的表征符号)中,有一些需要强调的,随后将对此作进一步讨论(对所涉及到的晶体学术语,请查阅第 1 章)。

3.2 中间相的化学成分及成分表达式

中间相经常用简单的化学表达式来表示:如 Mg_2Ge,$ThCr_2Si_2$,……;尤其对简单的、当量成分的化合物,这些化学式简单明了。对此,有以下几点需加以强调:

化学式中元素符号的书写顺序:

化学式中元素的排序($LaPb_3$ 或 Pb_3La)有相当的随意性,有时也只是为方便而已。常被推荐的方法是按字母顺序排列[如 IUPAC,Leigh(1990)]。但依据某些化学性质而确定元素排序也许更实用。比如,具有类似结构的化合物为便于比较而写为 Mg_2Ge 和 Mg_2Pb 等。国际材料科学组织(MSIT)最近对 Petzow 和 Effenberg(1990)提出的三元系合金新的元素排序进行了严格地论证,并在 1990 年决定采用以 Pettifor(1984,1986)(亦可参阅本卷第 2 章)提出的一个参量来确定化学式中元素顺序。这个参量就是所谓的门捷列夫数(M)及相关的"化学标度 χ",如表 3-1 所列。这些参量的化学意义不仅仅在于它们与元素周期表的对应关系。更重要的是,依据这一参量排序能够将在同一两维 M_A/M_B 图谱(见 3.6.3.6 节)内具有给定当量成分的许多 A_mB_n 相似结构特征而准确地区分开来。按此建议(以后一般采用这个建议),M_E 或 χ_E 值比较低的 E 元素书写时放在前面。

• p. 131 •

化学式中组元比例表示法:

对当量成分的化合物($LaPb_3$,$ThCr_2Si_2$,……),我们没有必要再作具体说明。

表 3-1　各元素的化学顺序(G. D. Pettifor, 1986)

a) 按元素符号字母顺序排列的门捷列夫数 M

Ac	48	Be	77	Cm	41	Fe	61	Ho	23	Md	36	No	35	Pr	31	Sb	88	Te	92	Yb	17
Ag	71	Bi	87	Co	64	Fm	37	I	97	Mg	73	Np	44	Pt	68	Sc	19	Th	47	Zn	76
Al	80	Bk	40	Cr	57	Fr	7	In	79	Mn	60	O	101	Pu	43	Se	93	Ti	51	Zr	49
Am	42	Br	98	Cs	8	Ga	81	Ir	66	Mo	56	Os	63	Ra	13	Si	85	Tl	78		
Ar	3	C	95	Cu	72	Gd	27	K	10	N	100	P	90	Rb	9	Sm	28	Tm	21		
As	89	Ca	16	Dy	24	Ge	84	Kr	4	Na	11	Pa	46	Re	58	Sn	83	U	45		
At	96	Cd	75	Er	22	H	103	La	33	Nb	53	Pb	82	Rh	65	Sr	15	V	54		
Au	70	Ce	32	Es	38	He	1	Li	12	Nd	30	Pd	69	Rn	6	Ta	52	W	55		
B	86	Cf	39	Eu	18	Hf	50	Lr	34	Ne	2	Pm	29	Ru	62	Tb	26	Xe	5		
Ba	14	Cl	99	F	102	Hg	74	Lu	20	Ni	67	Po	91	S	94	Tc	59	Y	25		

b) 按门捷列夫数 M 大小排列的元素化学标度 χ

M	元素	χ	M	元素	χ	M	元素	χ
1	He	0.00	36	Md	0.7125	70	Au	1.16
2	Ne	0.04	37	Fm	0.715	71	Ag	1.18
3	Ar	0.08	38	Es	0.7175	72	Cu	1.20
4	Kr	0.12	39	Cf	0.72	73	Mg	1.28
5	Xe	0.16	40	Bk	0.7225	74	Hg	1.32
6	Rn	0.20	41	Cm	0.725	75	Cd	1.36
7	Fr	0.23	42	Am	0.7275	76	Zn	1.44
8	Cs	0.25	43	Pu	0.73	77	Be	1.50
9	Rb	0.30	44	Np	0.7325	78	Tl	1.56
10	K	0.35	45	U	0.735	79	In	1.60
11	Na	0.40	46	Pa	0.7375	80	Al	1.66
12	Li	0.45	47	Th	0.74	81	Ga	1.68
13	Ra	0.48	48	Ac	0.7425	82	Pb	1.80
14	Ba	0.50	49	Zr	0.76	83	Sn	1.84
15	Sr	0.55	50	Hf	0.775	84	Ge	1.90
16	Ca	0.60	51	Ti	0.79	85	Si	1.94
17	Yb	0.645	52	Ta	0.82	86	B	2.00
18	Eu	0.655	53	Nb	0.83	87	Bi	2.04
19	Sc	0.66	54	V	0.84	88	Sb	2.08
20	Lu	0.67	55	W	0.88	89	As	2.16
21	Tm	0.675	56	Mo	0.885	90	P	2.18
22	Er	0.6775	57	Cr	0.89	91	Po	2.28
23	Ho	0.68	58	Re	0.935	92	Te	2.32
24	Dy	0.6825	59	Tc	0.94	93	Se	2.40
25	Y	0.685	60	Mn	0.945	94	S	2.44
26	Tb	0.6875	61	Fe	0.99	95	C	2.50
27	Gd	0.69	62	Ru	0.995	96	At	2.52
28	Sm	0.6925	63	Os	1.00	97	I	2.56
29	Pm	0.695	64	Co	1.04	98	Br	2.64
30	Nd	0.6975	65	Rh	1.05	99	Cl	2.70
31	Pr	0.70	66	Ir	1.06	100	N	3.00
32	Ce	0.7025	67	Ni	1.09	101	O	3.50
33	La	0.705	68	Pt	1.105	102	F	4.00
34	Lw	0.7075	69	Pd	1.12	103	H	5.00
35	No	0.71						

较为复杂的是那些非当量成分相。下面只对一些较简单的例子加以说明，更为详细的内容将在讨论晶体配位表达式时进一步介绍。

(a) 理想表达式

对成分可变的相，通常可以依据其(或可能的)成分区域内确定一“理想成分”(和表达式)。该成分所代表的原子数比通常对应于该相的理想(有序)晶体结构中不同的原子位置数之比[如 IUPAC 所建议的，Leigh(1990)]。甚至有时“理想成分”不在该相的成分区内，仍采用这种方法表示(如 Nb_3Al 的成分变化区由 18.6at.%Al 起而不可能达到 25at.%；在 2060℃包晶反应温度该相含 Al 量约为 22.5at.%)。

(b) 近似表达式

· p.132 ·

当化学式不需要表征什么或化学成分的变化方式未知时，IUPAC 建议的表示方法是在化学式前加符号≈(读作大约或近似)，如≈CuZn。

(c) 可变成分表达式

(Ni,Cu)或 Ni_xCu_{1-x}($0\leqslant x\leqslant 1$)表示 Cu 和 Ni 在整个成分范围内的连续固溶体；其它的例子有：$Ce_{1-x}La_xNi_5$($0\leqslant x\leqslant 1$)；$(Ti_{1-x}Cr_x)_5Si_3$($0\leqslant x\leqslant 0.69$)等。

对更复杂的场合可用此类表达式以表达更多的信息：

$A_{m+x}B_{n-x}C_p$(……$<x<$……)(涉及到 A 原子替代 B 原子的相)。

$A_{1-x}B$ 可表示结构中有 A 类原子空位。

$LaNi_5H_x$($0<x<0.67$)表示 H 原子在 $LaNi_5$ 的固溶状况。

(d) 占位表达式

无机化学命名协会(Leigh,1990)推荐了一套比较复杂的表征方法以便提供更多的信息；同时还规定了占位及其特征的表示方法。这些将会在以后章节中详细介绍；目前，我们需要提到的是，该协会提出了表示占位方式的以下准则：

某位置及其占位原子是由逗号分开的两个右下角标所表示的。第一下标代表位置类型，第二个代表该阵点上的原子数(例如，A_A 表示在理想结构中 A 位置上有一原子 A，而 A_B 表示理论上应由 B 占有的位置上有一原子 A)。

例如化学式：

$M_{M,1-x}N_{M,x}M_{N,x}N_{N,1-x}$

$(M_{1-x}N_x)_M(M_xN_{1-x})_N$

表示一无序合金(理想成分是 MN，理想结构是 M_MN_N)。在这种表达方法中，空位可以写为□或 V_{-}。

以下举例说明几种已见报道的合金表示式：

$Mg_{Mg,2-x}Sn_{Mg,x}Mg_{Sn,x}Sn_{Sn,1-x}$

表示一部分无序合金，其中一些 Mg 原子占据 Sn 的位置或反之。$(Bi_{2-x}Te_x)_{Bi}(Bi_xTe_{3-x})_{Te}$ 表示合金成分偏离理想 Bi_2Te_3；

$Al_{Al,1}Pd_{Al,x}Pd_{Pd,1-x}\square_{Pd,2x}$

表示该相中(理想成分为 PdAl)每一个 Al 原子占据一个 Al 位置，但 xPd 原子占据 Al 位置(1−xPd 原子在 Pd 位置上)，2xPd 位置是空位。

在讨论相的热力学性质或处理点缺陷的准化学平衡时，该类表达式特别有用。

(e) 多晶形标识符

有些物质的晶体结构可能会因外界条件如温度和压力的变化而转变。可以通过加注对应外界条件的规定符号而对这些不同的结构(多晶型)进行区分(如果这些晶体结构都是已知的,则可以准确地用结构标识符加以描述)。

· p. 133 ·

国际材料科学组织(MSIT)曾介绍了一种简单而系统的命名法并被世界范围内普遍采用(Petzow 和 Effenborg 著"三元合金"卷首引言,1990)。不同的温度条件是在相的化学式后用圆括号内的小写字母给出的,(h)=高温状态,(r)=室温状态和(l)=低温状态;(h_1,h_2,……表示不同的高温状态)。要表示由高至低的一系列相稳定温度,可以用符号序列 h_2,h_1,r,l_1,l_2,……

表 3-2 举例说明合金系的晶体化学描述:

Ag-Al 系中二元固态相(见 Petzow 和 Effenberg,1990,Vol. 3)

相俗名理想表达式温度范围(℃)	Pearson 符号	点阵常数 (pm)	最大成分范围 (at. % Al)
(Ag)	cF4	a=408.53 (23℃)	0 to 20.4
<961.93	Cu		(≈450℃)
β-Ag_3Al (h)	cI2	a=330.2	20.5 to 29.8
780—605	W		(at 727℃)
μ-Ag_3Al (r)	cP20	a=693	~21 to 24
<448	β-Mn		
δ-Ag_2Al	hP2	a=287.1 (27 at. % Al)	22.9 to 41.9
<727	Mg	c=466.2	
(Al)	cF4	a=404.88 (24℃)	76.5 to 100
<660.45	Cu		(at 567℃)

表 3-2 列举了这种命名法的几个例子,引自 Petzow 和 Effenberg(1990)所著丛书的第 3 卷。(显然,表中在各相存在的准确温度和成分范围方面提供了更多的、较为详尽的信息。)

除这组标识符以外,我们还应该知道其他标识符,如(am),(vt)等表示非晶态,或玻璃态物质;SiO_2(am)代表非晶态二氧化硅,Si(am)H_x 表示掺杂氢的非晶态硅。

3.3 中间相的晶体结构及其表达

3.3.1 概述

要表征一个相,必须完整而详细地说明其晶体结构。表 3-3 所示数据(由 X 射线衍射法测得)即是对一些当量成分相和可变成分相的结构的说明。[表中所用各种符号的意义请参阅本书第 1 章和国际晶体学手册(Hahn,1989)。]

表 3-3 给出的 CsCl 化合物的数据对应于图 3-3 所示的原子配置(图中有三种不同表示方式)。

· p. 134 ·

表 3-3 相结构的晶体学描述举例(引自 Villars 和 Calvert,1991)

CsCl(当量成分化合物):

简单立方;a=411.3 pm;空间群 Pm$\bar{3}$m,No. 221.
1 Cs 在 a):0,0,0;
1 Cl 在 b):1/2,1/2,1/2.
(单胞中 a)和 b) 两个特定的 Wyckoff 位置是确定的)两个占位概率为 100%

Mg_2Ge(当量成分化合物):

面心立方;a=638.7 pm;空间群 Fm$\bar{3}$m,No. 225.
等效位置 (0,0,0;0,1/2,1/2;1/2,0,1/2;1/2,1/2,0)+
4 Ge 在 a):0,0,0;
8 Mg 在 c):1/4,1/4,1/4;1/4,1/4,3/4.
(Mg 与 Ge 原子位置是确定的,两个位置的占位概率都 100%)

$MoSi_2$(接近当量成分):

体心立方:a 为 319.6 — 320.8pm,c 为 787.1—790.0pm,按成分变化;空间群 I4/mmm,No. 139.
等效位置 (0,0,0;1/2,1/2,1/2)+
2 Mo in a):0,0,0;
4 Si in e):0,0,z;0,0,−z;z=0.333.
(Si 位置参数 z 有随意性,在本结构中,z 为 0.333,其它两个位置是确定的)

≈Ce_2NiSi_3(无序结构):

六方;a=406.1—407.1pm;c=414.9—420.2pm;空间群 P6/mmm,No. 191.
1 Ce in a):0,0,0;
2 (Ni+Si)(1:3)在 d):1/3,2/3,1/2,2/3,1/3,1/2.
(Ni 和 Si 原子无序占据 Wyckoff 位置 d)

$Cr_{12}P_7$(部分占位简例):

六方;a=898.1pm;c=331.3pm;空间群 $P6_3/m$,No. 176.
2 P 在 a):0,0,1/4;0,0,3/4;(占位 50%);
6 P 在 h):x,y,1/4;$-y,x-y$,1/4;$-x+y,-x$,1/4;$-x,-y$,3/4;$y,-x+y$,3/4;$x-y,x$,3/4
(x=0.2851,y=0.4462);(占位 100%);
6 Cr 在 h):x,y,1/4;−y,x−y,1/4;−x+y,−x,1/4;−x,−y,3/4;y,−x−y,3/4;x−y,x,3/4
(x=0.5109,y=0.3740);(占位 100%);
6 Cr 在 h):x,y,1/4;$-y,x-y$,1/4;$-x+y,-x$,1/4;$-x,-y$,3/4;$y,-x+y$,3/4;$x-y,x$,3/4
(x=0.2108,y=0.0144);(占位 50%);
6 Cr 在 h):x,y,1/4;$-y,x-y$,1/4;$-x+y,-x$,1/4;$-x,-y$,3/4;$y,-x+y$,3/4;$x-y,x$,3/4
(x=0.2638,y=0.0137);(占位 50%);
当几种不同原子都有相同的 Wyckoff 位置 h 时,h 位无序。每种原子的位置参数由实验测定。
不同位置的部分占位已有报道。单位单胞中相应原子数如下:
P:0.5・2+6=7;
Cr:6+0.5・6+0.5・6=12.

注:如在 $MoSi_2$ 结构中,单胞内不同原子位置如下:Mo 在 0,0,0 和 1/2,1/2,1/2;Si 在 0,0,0.333;0,0,0.667;1/2,1/2,0.833 和 1/2,1/2,0.167。这些位置是根据国际晶体学用表的规则而标定的,并在坐标指数前特别标明中心平移指数(0,0,0;1/2,1/2,1/2)+。符号"+"表示所列每个坐标指数必须加上这些中心平移指数分量,才能得到完整的 Wyckoff 位置。

对 Mg_2Ge 结构也使用了相似的表示方法。请注意坐标指数已公式化:

例如,模数 1:x 或 y 分别等同于 1+x 或 1+y。

表中各种晶体学符号详见第 1 章。

・p. 135・

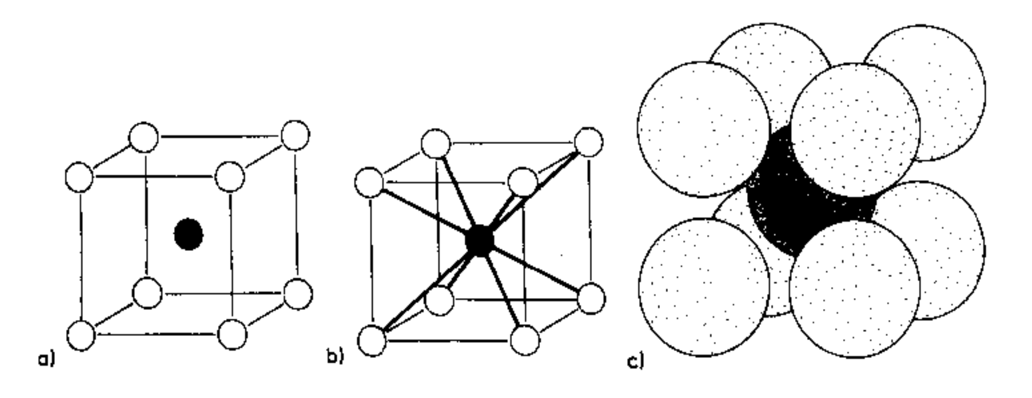


图 3-3　CsCl 化合物单胞的不同表示方法(CsCl 的实际结构应是单胞的三维无限重复。)(a),(b)棒和球模型;(c)球体堆垛模型

根据这些数据,可以计算原子间距并相应地导出各种原子的配位和组合。(所有已知相的晶体学数据的系统报道可在一系列基础性参考书目查到,如 Pearson,1967;Landolt-Bornstein,1971;Villars and Calvert,1985,1991。)

制作相结构(尤其是复杂相结构)的坐标指数表应遵循的规则详见 Parthe 和 Gelato(1984)。该文章提出了无机晶体结构参数的标准表示法,以便能将等同或近等同的结构根据其原子阵点坐标值的相似性而分辨出来。等效的不同表示式实际上可由坐标系原点的平移、坐标系的旋转或基矢的反演而相互转换。

3.3.2　结构类型

有些中间相具有相同(或相近)的当量成分,结晶为同一晶系和空间群并有相同的阵点占位。这些化合物即被认为属于同一结构类型。结构类型的使用是描述特定中间相的结构的比较简便方法。结构类型一般以第一个被发现的有代表性的属于该结构的相的化学式来命名。有时也使用一些惯用名称。

属于同一结构类型的不同相一般具有不同的单胞尺寸,不同的占位参数值,不同的原子位置空余配位数,以及在同一原子位置上原子的不同(示例见 3.3.5.5 节)。

· p. 136 ·

如果这些差别比较小,我们可以认为该结构的基本特征没有被改变。当然,如果这些差别比较大,那么最好是将这些结构归属于不同(但多少密切相关的)结构类型的某一“族”,而不是某单一结构类型。按照 Parthe 和 Gelato(1984)的说法,有些结构间并不真的“同类”,而仅是“同点位”(isopointal),即它们有相同的空间群、具有相同调整参数的相同 Wyckoff 占位,但单胞轴比和原子配位不同。

Pearson(1972)和 Lima-de-Faria 等人(1990)对该问题作了非常有趣的评论和定义。这些作者提出:如果两种结构是“等象限”的,而且其相应 Wyckoff 位置及位置间几何关系相似,则可称其为“等排列”的(isoconfigurational)(排列上同“族”)。再者,如果两种结构是“等排列”的,而且其相应的原子(及键)具有相似的物理/化学特性,则可称其为“晶体化学同族”。

最后要提到的是,当要讨论的相具有一定的价性(离子键性),可以用“原类”(type)及“反类”(antitype)的概念。“反类”相具有“原类”结构的占位,但正-负离子位置被互换了

(或更广义地讲相应原子间的一些重要的物理/化学特性被互换)。(举例详见 3.5.2.4 节的 CaF_2 和 CdI_2 型结构类型及其"反类型"。)

3.3.3. 单胞的佩尔森(Pearson)符号

所谓的佩尔森命名法(IUPAC,Leigh,1990;Petzow 和 Effenberg 著"三元系合金",1990)倍受推崇,即用一个简洁符号表示相应的相结构,如果可能的话还应加上(前述)定义结构类型的标准化学式以作更详细的说明。

佩尔森符号由顺序排列的两个字母和一个数字所构成。第一个(小写)字母代表该结构类型所属晶型;第二个(大写)字母表示其点阵类型(见表 3-4)。最后一个数字表示单胞内原子数。如符号 tP10 表示对应于含 10 个原子的简单四方结构类型(或一结构群)。

表 3-4 Pearson 符号

晶系符号	点阵的符号
a 三斜	P 简单
m 单斜	I 体心
o 正交	F 全面心
t 四方	C 单面心
h 六方(三角,菱形)	R 菱形
c 立方	

本章将全部使用佩尔森符号;而且给出的都是所讨论的单胞中所含原子的数目。所以,当具有菱型点阵的物质被归属于(三个简单)六方晶系讨论时,所给的是六方单胞内的原子数而不是相应的菱形单胞内的原子数(Ferro 和 Girgis,1990)。例如,与 Villars 和 Calvert(1985,1991)的用法不同,Sm 型结构用 hR9 而不是用 hR3 来表示。

如果结构还没有严格确定,则不能将其标准化学式加在佩尔森符号中。在某些情况下,只能用不完整的佩尔森符号来表示(如 o? 60,cF? 等)。

• p. 137 •

Schubert(1964)在系统地讨论中间相的结构及其分类时,也曾提出过与佩尔森法则相似的单胞表示准则。

此外,Frevel(1985)曾建议过一套稍微详细一些的命名法。该命名法载录了四项参数:

——化合物所含不同元素的数量,

——化学式所给出的原子总数,

——用 Hermann-Mauguin 体系表示的空间群,

——单胞表示式的数目。

例如,CaF_2 结构被命名为:2,3Fm $\bar{3}$m(4)。

Frevel 还讨论了增加名称表示式信息量的可能性以及用该方法对不同晶体结构分类的建议。

3.3.4 惯用结构名称

一些习惯名称一直被用于标识给定体系中某一个相或某种结构类型(以及某些有内

在关系结构类型“族”)。在习惯名称中,我们常见到用希腊(和罗马)字母来命名某相。这些通常被用于表示给定体系中的实际存在的相,比如某二元系中,α,β,……相等,字母顺序对应于从一组元到另一组元的成分变化;在一元系中,α,β等符号多代表不同的同素异构体。例如,αFe(cI2),γFe(cF4),δFe(cI2),αPu(mP16),βPu(mC34),γPu(oF8),δPu(cF4),δ'Pu(tI2)和εPu(cI2)。

很显然,这种表示法(或其它相似的,如τ_1,τ_2,τ_3分别代表第一、第二、第三相等)对讨论和比较某特定体系中合金的相的性质是一种简便可行的方法,一般不宜作为表征相结构的基本准则。但在有些场合,某些希腊(或罗马)字母已被赋予更广的含义(一组相近相的表示符):如γ相即成为具有γ黄铜(γCu-Zn)结构的一类相的缩写。下面所列的是一些表示相结构类型的(希腊和罗马)字母[摘自 Landolt-Bornstein(1971)]:

γ:γ黄铜及相近结构

ε:Mg类结构

ζ:Mg类结构

η:W_3Fe_3C 或 Ti_2Ni 型结构

μ:W_6Fe_7 型结构

σ:σ相或σCrFe型结构

χ:αMn 或 Ti_5Re_{24}型结构

ω:ω_2(Cr,Ti)类结构(与 AlB_2 结构相似)

E:$PbCl_2$ 或 $CoSi_2$ 型结构

G:G相,Th_6Mn_{23}或 $Cu_{16}Mg_6Si_7$

P:P相或P(Cr,Mo,Ni)

R:R相或R(Co,Cr,Mo)

T_1:W_5Si_3 型结构

T_2:Cr_5B_3 型结构

有一些情况下使用了科学家的名字来命名。我们可以列举以下几组结构(其中有些将在以后作进一步讨论)。

· p. 138 ·

Frank-Kasper 相:(包括所有那些畸变四面体堆积的结构。)该相系包括的结构类型有:Laves 相(一组聚合体(polytypic)结构,对应于 hp12-$MgZn_2$,cF24-Cu_2Mg 和 hP24-Ni_2Mg 型结构,见 3.5.2.6 节),tP30σ 相,oP56-P 相和 hR39-W_6Fe_7 型结构相。

Hume-Rothery 相:该名称与早期 Hume-Rothery,Westgren(Westgren 和 Phragmen,1926)等人的研究有关。他们发现有些化合物(电子化合物)的结构与其原子平均价电子数(所谓的 VEC,价电子浓度)有关,价电子浓度处于某个明确的范围内的化合物的晶体结构类型是相同的。在 3.5.2.1 和 3.6.2.2 节中将介绍一些该类相(如黄铜等)。

Heusler 相:cF16-$MnCu_2Al$ 型结构的磁性化合物(可归属于 CsCl 型结构的一种变体,见 3.5.2.1 节)。

Zintl 相:该名称是首先被用于定义由碱金属或碱土金属与周期表中第四族以上或者说“Zintl 边界”以右的主族元素间所形成的二元化合物。这种合成不仅产生了含 Zintl 负离子(均多碱负离子—homopolyatomic anions)的固溶体,而且形成了许多相当极化的或者

说似盐类的中间相。最极端的情况通常是形成典型的离子化合物，其中价性较差的化合物构成一种外层填满八个电子形成 8-N 氧化态的盐类结构（如 Na_3As，Mg_2Sn）(Corbett，1985)。Zintl 所发现的一种重要的金属间化合物结构是 cF16-NaTl 型结构(b. c. c 点阵的超结构)。Na 和 Tl 原子以两个相互穿插的金刚石结构亚点阵的方式排列着；每个原子都有四个同类相邻原子呈四面体地处在同一亚点阵上，并有四个异类原子在另一亚点阵上。这可理解为在电荷完全转移的极端情况下与碳等电子的一个 Tl⁻阵列。读者要更深入地理解 NaTl 型结构特征、其稳定性、尺寸因素的作用、比较 CsCl 和 NaTl 型结构稳定性的趋势以及现代能带结构理论的应用，请参阅 Hafner(1989)。后来"Zintl 相"名称的使用都是基于这种极性相的结构特性。Corbett(1985)有关该问题曾发表了一篇综述文章。在此文章中，提到了几种相：从 hR18-$CaSi_2$ 这类化合物(象 As 结构那样含有波纹排列双层 Si 原子)，mP32-NaGe 和 mC32-NaSi(分别含有与 Na 原子在空间上呈四面体相互穿插的 Ge 原子或 Si 原子)，到复杂的碱金属—镓化合物，该类化合物的结构很复杂，含有很大的内在相互关联的、通常是空的镓多面体，具有硼的某些化学结构特征。

Hagg 相：由较小的非金属原子 H，B，C，N 占据过渡族金属密排结构中的间隙位置而形成的间隙相(如 3.5.2.4 节中 NaCl 型相关结构和 3.5.2.5 节中 WC 型类结构)。

Nowotny 相：烟囱—梯状相(见 3.4.4 节)。

Chevrel 相：通用化学式为 $M_xMo_3S_4$ 一类化合物($M=Ag$，As，Ca，Cd，Zn，Cu，Mn，Cr 等)。属该类结构的许多是临界温度为 10—15K 的超导体。

• p. 139 •

Samson 相：单胞非常大的复杂金属间化合物结构，其单胞的基架是合在一起的被截短的四面体(见 3.5.2.6 节)。

该组相中有些是从人名来命名的，如奥氏体、铁素体、马氏体等，还有一些是矿物名，如黄铁矿、闪铁矿、朱砂等。按照 IUPAC 的建议 Leigh(1990)，矿物名应用于辨识具体的矿物质而不是定义化学成分。但它们可以用来表示结构类型，并应附加一代表性的化学式：如 cF8-ZnS 闪锌矿，hP4-ZnS 纤锌矿，cF8-NaCl 岩盐，cP12-FeS_2 黄铁矿等。

在本节的最后，我们仍需介绍不被 IUPAC 倡导但仍在使用的 Strukturbericht 命名法。该方法规定，每种结构类型用一个符号来表示，该符号一般是一个字母(A，B，C 等)和一个数字组成(有时还可能跟有第三字符)。字母与当量成分有关：A 表示一元系(或被认为是一元系)，B 表示当量成分比为 1∶1 的二元系，C 为当量成分比为 1∶2 的二元系等。

在每一类当量成分中，结构类型的不同是用一数字表示的。(例如 cF4-Cu 型结构是用 A1 表示，cF8-NaCl 型结构用 B1 表示)。Strukturbericht 命名法与佩尔森表示符间的对应关系可在 Pearson(1972)，Massalski(1990)书中找到。

下面是一些常见结构的 Strukturbericht 表示符号：

A1：cF4-Cu；A2：cI2-W；A3：hP2-Mg；A4：cF8-C(金刚石)；……；A12：cI58-α-Mn；……；A15：cP8-Cr_3Si；……。A15 结构以前被认为是钨的变体结构(因而是一元结构)；后来发现所对应的物质是钨的氧化物：W_3O(与 Cr_3Si 结构相同)。

B1：cF8-NaCl；B2：cP2-CsCl；B3：cF8-ZnS(纤锌矿或闪锌矿)；……；$B8_1$：hP4-NiAs；$B8_2$：hP6-Ni_2In；……；B20：cP8-FeSi，……；B32：cF16-NaTl；……

C1：cF12-CaF_2；$C1_b$：cF12-AgMgAs；C2：cP12-FeS_2，……；$C11_a$：tI6-CaC_2；$C11_b$：tI6-

$MoSi_2$；……；C14：hP12-$MgZn_2$；C15：cF24-Cu_2Mg；$C15_b$：cF24-$AuBe_5$；C16：tI12-$CuAl_2$；……；C32：hP3-AlB_2；……；C36：hP24-Ni_2Mg；……

$D0_2$：cI32-$CoAs_3$；……；$D0_{18}$：hP8-Na_3As；……；$D8_1$：cI52-Fe_3Zn_{10}；$D8_2$；cI52-Cu_5Zn_8；$D8_3$：cP52-Cu_9Al_4；$D8_4$：cF116-$Cr_{23}C_6$；……

$L1_0$：tP2-AuCu；$L1_2$：cP4-$AuCu_3$；$L2_1$：cF16-$MnCu_2Al$；…….

3.3.5 晶体结构理性表达式

我们知道，一个固态相的单胞(明确或暗示地)包含了其所有的必要结构信息，佩尔森表示法可以对此加以表征(需要时还可由点阵常数，原子位置等进一步补充)。但是，许多参数，尤其是有关化学物理性质的系数如局域配位几何和簇、链、层的存在等并不能由上述结构表示符直接给出，而是要由一系列复杂程度不同的计算才能导出。同时还应看到同一种结构可以从不同的角度加以观察和描述(Franzen，1986；Parthe 和 Gelato，1984)。例如，简单的岩盐结构(见 3.5.2.4 节)可以看作是负离子的密排立方体，而正离子在其八面体间隙，或看作是 X-X 间距较短的共边 XY_6 八面体，X 和 Y 原子的三角形网的重叠堆积，或者是非金属原子占据八面体间隙的金属原子立方密排结构。再举进一步的例子，如 Cu 结构，可以很容易地联系到 Mg，La 和 Sm 结构，但从另外角度看，却与 AuCu 和 $AuCu_3$ 结构有关；相应地，Cu 结构可以有两种不同的表征方式。

在这些不同的情形下，要(系统而简单地)提供有关特定结构的信息则应遵循一些判据。下一节将介绍一些可供选择的其它命名法。

• p. 140 •

3.3.5.1 晶体配位表达式中配位及维数符号

为了清晰地提供局域配位几何关系的信息，已尝试过不少特殊的表达方法(晶体配位表达式)。在 Jensen(1989)的综述文章中可以看到对这些尝试的详细分析[特别是 Niggli (1945、1948)，Machatschki(1938，1953)，Lima-de-Faria 和 Figueiredo(1976，1978)，Pathe (1980)，Jensen(1984)等人的工作]。在该文章中 Jensen 系统地讨论了一种固态相结构的灵活的表征方法。下面将扼要介绍 Jensen 命名法及其各种符号的意义。表 3-5 则总结了一些常见配位几何的表征方法并与国际晶体学命名学会(Lima-de-Faria 等，1990)所提供一种相近命名法进行比较。

基于 Niggli 的想法，Jensen 符号用配位数比率表征局域配位状态。比如，式 $AE_{m/n}$ 表示一个二元化合物中 A 原子周围的 E 原子配位数(最近邻原子数)为 m，而 E 原子周围 A 的配位数为 n。比率 m/n 等于当量成分比。$NaCl_{6/6}$ 代表氯化钠中 Cl 和 Na 间的六重配位(八面体配位)。相似地我们知道 $ZnS_{4/4}$，$PH_{3/1}$，$CsCl_{8/8}$，$CaF_{8/4}$ 及 $UCl_{9/3}$ 等的意义。Jensen 的另一建议是可以在配位数后附加符号以便不仅表征基本配位模型的拓朴特征还表示其几何特征(如，6 表示八面体，6′：三角棱柱模型，6″：平面六方等，见第 2 章表 3-5a 和图 2-3)。

Donnay 等人(1964)曾提出在配位数后加类似的符号，即一个或两个字母来表征几何关系：y：角锥形；l：平面形；c：立方体等。表 3-5b 所示 Lima-de-Faria 符号(1990)对配位多面体作了更详尽的描述。Lima-de-Faria 符号的优点在于有两套不同的(完整和简化)表示符号。简化符号只给出了配位数而对几何关系未作任何区分；完整符号则完全不同，除对

配位数外，还对配位多面体加以说明。本章将选择部分 Lima-de-Faria 符号并配以 Jensen 表示符使用。

• p. 141 •

表 3-5 常见配位几何关系的建议表示

a) 取自 Jensen (1989)

1	极限	8	立方
2	弯曲 CN2	8′	正方反棱柱
2′	线性 CN2	8″	十二面体
3	角锥形或普通非平面 CN3	8‴	双三角棱柱
3′	三角平面的	$\tilde{8}$	六方双棱堆
3″	T 平面的	9	三冠三角形棱柱
4	四面体的	10	双冠正方反棱柱
4′	正方平面的	11	单冠五角反棱柱
4″	以中心原子为顶点的四方角锥的基面	12	立方密堆或立方八面体
5	三角形双棱堆	12′	六方密堆或孪晶立方八面体
5′	包含中心原子的四方基面角锥		
6	八面体或三角反棱柱	12″	二十面体
6′	三角棱柱	12	六方棱柱
6″	六角平面的	$\tilde{n}$	复杂，畸变 n 面体
7	五角形双棱锥	$\bar{n}$	只能定义一个平均配位数的无序结构
7′	单冠八面体		
7″	单冠三角形棱柱		

b) 取自 Lima-de-Faria 等(1990)

原子 A 的配位多面体	完全符号		简化符号
单近邻	[1l]		[1]
两原子与 A 原子共线	[2l]		[2]
两原子与 A 原子不共线	[2n]		[2]
与 A 原子共面三角形	[3l]		[3]
与 A 原子非共面三角形	[3n]		[3]
A 原子在基面的三角棱锥	[4y]		[4]
四面体	[4t]	[t]	[4] t
与 A 原子共面三角形	[4l]or[4s]	[s]	[4] s
与 A 原子非共面三角形	[4n]		[4]
与 A 原子共面五角形	[5l]		[5]
A 原子在底面的四边形角锥	[5y]		[5]
三角形双棱锥	[5by]		[5]
八面体	[6o]	[o]	[6] o
三角形棱柱	[6p]	[p]	[6] p
三角形反棱柱	[6ap]	[ap]	[6] ap
五角形双棱柱	[7by]		[7]
单冠三角棱柱	[6p1c]		[7]
双冠三角棱柱	[6p2c]		[8]
四边形棱柱	[8p]		[8]
四边形反棱柱	[8ap]		[8]
立方	[8cb]	[cb]	[8] cb
反立方	[8acb]	[do]	[8] acb
三角形面十二面体	[8do]	[do]	[8] do
六方双棱柱	[8by]		[8]
三冠三角棱柱	[6p3c]		[9]
立方八面体	[12co]	[co]	[12] co
反立方八面体	[12aco]	[aco]	[12] aco
二十面体	[12i]	[i]	[12] i
斜截四面体	[12tt]		[12]
六方棱柱	[12p]		[12]
有如下个顶点的 Frank-Kasper 多面体			
14 顶点	[14FK]		[14]
15 顶点	[15FK]		[15]
16 顶点	[16FK]		[16]

• p. 142 •

根据 Jensen 表示法，某种结构（或亚结构）的维数表达方法是在括起化学式前的方括号前加一相应符号${}^{d}_{\infty}$。维数指数 d 对分离的分子（团、环）结构 $d=0$，对一维的无限长链结构 $d=1$，对无限大二维层结构 $d=2$，对无限大三维骨架结构 $d=3$。

较复杂的符号如${}^{d-d'}_{\infty}$表示 d 与 d' 间的中等维数，${}^{d'd''d}_{\infty}$则表示（d 维）结构中不同亚结构的维数（d' 和 d''）。下面为几类结构的表示式：

分子结构：${}^{0}_{\infty}[HI]$，${}^{0}_{\infty}[CO_2]$，

线性结构：${}^{1}_{\infty}[BeCl_2]$，

层状结构：${}^{2}_{\infty}[C]$石墨，${}^{2}_{\infty}[As]$，

骨架结构：${}^{3}_{\infty}[C]$金刚石，

亚结构：${}^{0}_{\infty}Ca[CO_3]$（有限长离子）；

${}^{1}_{\infty}K[PO_3]$（PO_3^- 负离子无限长链）等。

根据 Jensen 的建议，如果既想表示某 A—B 结构中 A/B 的配位，又要表征 B/B 和 A/A 间自配位，可在表达式中采用复合维数指数、各比率间相对位置和加括号来实现，最后一项未加括号的比率一般是 B/A 间配位。例如，${}^{0-3}_{\infty}[(H_2O)_{4/4}]$是表示冰结构中分子排列表示式${}^{03}_{\infty}[(H_2O)(H_2O)_{4/4}]$的缩写；化学式${}^{23}_{\infty}Al[B_{3/3}]_{12/6}$或${}^{323}_{\infty}[Al_{8by/8by}][B_{31/31}]_{12p/6p}$不同程度地表征了 AlB_2 型结构，其中 Al 周围 B 的配位数是 12（12p：六方棱柱）而 B 周围 Al 的配位数为 6（6p：三角棱柱）、Al/Al 间自配合是双角锥形（8by：六方双角锥）而 B/B 间为三角形平面（31）（B 原子形成二维网）。

另外，类似象具有 CsCl 型结构的 AB 化合物的表达式${}^{333}_{\infty}[A_{6/6}][B_{6/6}]_{8/8}$和${}^{3}_{\infty}[AB_{8/8}]$（含或不含自配位数）还可用于说明键合的性质（如 A-A、B-B 起主导作用，则为金属键，如只有 A-B 键起作用，则为离子或共价键）。

用上述命名法描述简单中间相的结构将在 3.3.5.5 节中用一更详细的例子（$AuCu_3$）加以说明（并配以相应图例 3-11—图 3-14）。随后的许多典型结构也用该方法进行描述。

• p. 143 •

最后，我们要强调，“配位数”（CN）在晶体学中有两种解释（Frank 和 Kasper，1958）。第一种含义是前已述及的一个原子周围的最近邻原子数。另一种概念则强调：对“配位”的理解不能只由原子间距离来评判原子是否存在键合，而应基于对键合机制的理解（Jensen，1989）。当要讨论的金属相中 X-X，X-Y 和 Y-Y 结合难以区分时，这种理解将尤其重要。比如，当考虑 W 的体心立方结构时，有些读者认为其配位数是 8（与最近邻原子数同），而其他读者认为应该是 14（包括了其它 6 个距离稍远一点的原子）。在 3.6.2.5 节中讨论配位数的两种不同定义时（权重配位数和有效配位数），对这一问题将作进一步阐述。另一方面，在 3.6.2.6 节中将介绍原子环境类型、编号方法及对立方中间相分类的应用。

3.3.5.2 原子层堆垛顺序的表达

许多中间相的结构可以看作是由某种多边形原子网的连续堆垛而构成的（或者更复

杂的情况下，某种特征的"板块"连续堆垛)。这些结构特征可以很容易地用特定的编号和符号来表现，从而有利于简便地比较和表征一些结构的特征。对堆垛方式的描述已提过许多方法(有关概要见 Parthe,1964;Pearson<1972)。以下只介绍其中的几种。

图 3-4 至图 3-6 示意地绘出了几种典型简单密排结构中密排原子层的堆垛关系。图 3-4 所示是等尺寸的球体在平面上最紧密的排列方式(钢球的中心处在三角形网的结点上)。

• p.144 •

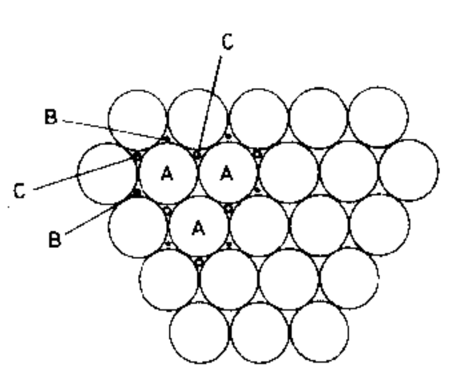
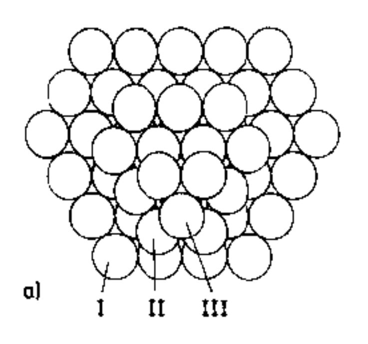


图 3-4 等径球体的二维密堆排列。A、B、C 表示不同相对位置



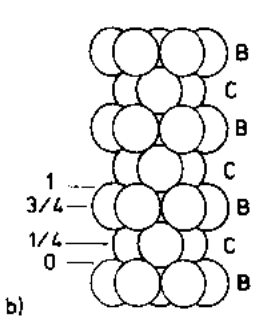
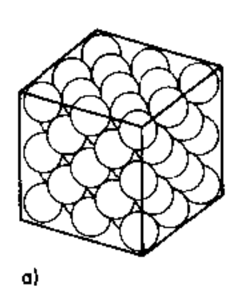
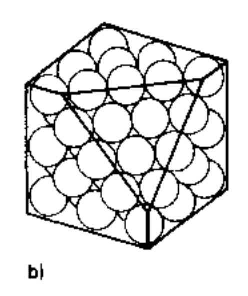


图 3-5 密堆六方结构。(a)二层球体堆积示意图。Ⅲ层的球体正好在第一层上。(b)相同排列的侧视图，相应于 Mg 单胞的堆垛符号表达。(参见 3.5.2.2)(…BCBCBC…顺序与…ABABAB…或…CACACA…相同)。层的高度为六方单胞 Z 方向单位长度的分数(0 到 1 之间)





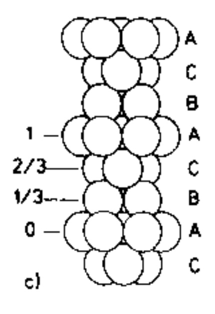


图 3-6 等径球体的面心立方密堆结构。(a)球体堆垛：显示了八个单胞。(b)与(a)所示相同结构的一个截面。清楚表明其层堆垛的典型排列与图 3.4 相同。(c) f.c.c. 结构中堆垛层的侧视图。沿着堆垛方向(与单胞对角线相对应)的层的位置为重复单元的分数

每个球体与其它六个球相接触。这些球体层可以被堆垛成在三维空间上致密的排列。我们将第一层钢球的中心位置标为 A，第二个原子层可以堆嵌在第一层上并使其钢球中心垂直处在 B 位置之上(对两层而言，选择 B 位或 C 位都可以)。然后，在第二层原子(B)上堆垛第三层原子时可以有两种选择，可以选在 A 位置或 C 位置的上方。所以，两种最简单的原子堆垛方式将是 ABABAB…和 ABCABCABC…(当然可以有更复杂的排列)。

ABAB……排列对应于所谓的密排六方结构(Mg 型结构)(图 3-5)。而顺序 ABCABC……具有如图 3-6 所示的立方对称性,对应于立方(面心立方)密排结构(即 cF4-Cu 结构)。

原子层排列顺序(不仅仅是密排结构)可以用堆垛符号(如图 3-7)和层间排列标识来更完整地表征。图 3-7(a)所示的原子网络是一种三角形网,T 网,即 3^6 网。该符号,即 Schlifli 符号 P^N,表征了网络中每个结点的特征,即结点 P 角形的数量 N。在该网络中,每个结点都是等效的:周围有六个三角形。

对简单的 3^6 三角形网而言,前述的堆垛符号 A,B,C 将结点的位置[见图 3-7(c)]与图 3-7(b)所定义的原点联系起来。在一个完整的堆垛顺序表示符中,组元原子符号写在基线位置,堆垛符号写在指数位置而层间距离在下标位置,层间距离是用沿原子层法线方向上的重复常量的分数来表示的。例如,对 Mg 结构而言,根据单胞原点的标准选择(两个 Mg 原子的两种等效位置是 1/3,2/3,1/4 和 2/3,1/3,3/4),完整表示符为 $Mg^B_{1/4}Mg^C_{3/4}$(零点平移后等效于 $Mg^A_0Mg^B_{1/2}$)。而表示符 $Cu^A_0Cu^B_{1/3}Cu^C_{2/3}$则给出了 Cu 结构沿单胞对角线方向的堆垛顺序。

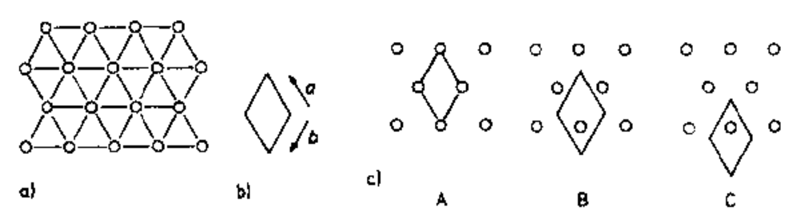


图 3-7　点的三角形网。(a)和(b):3^6 网及相应的二维单胞。(c)不同点的位置(相对于单胞原点)和相应符号:A:位于 0,0 的代表点;B:位于 1/3,2/3 的代表点;C:位于 2/3,1/3 的代表点

• p. 145 •

其它还有一些以六角形基元而构成的网也是较常见的。在此将对其堆垛表示符号加以说明。图 3-8 绘出了六角形(蜂窝状)网(H 网)和不同结点位置与基元原点对应关系的表示。(注意每个单胞含有两个结点。)图 3-9 所示是三向竹编网,即 Kagome,一种三角形和六边形网(K 网,点 3636 网),结点的不同位置(每单胞中有三个结点)由图 3-9(b)的符号所表示。

• p. 146 •

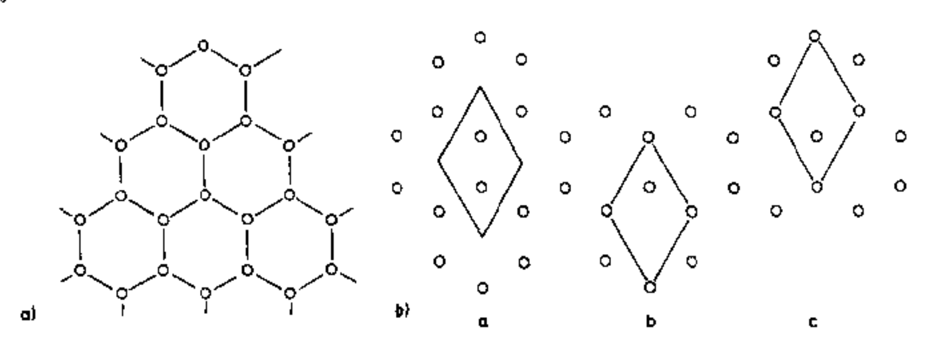


图 3-8　点的六角形网(6^3)。(a)网示意图。(b)用堆垛符号 a,b,c 表示单胞中点的不同位置(请注意这个单胞包含两个点)

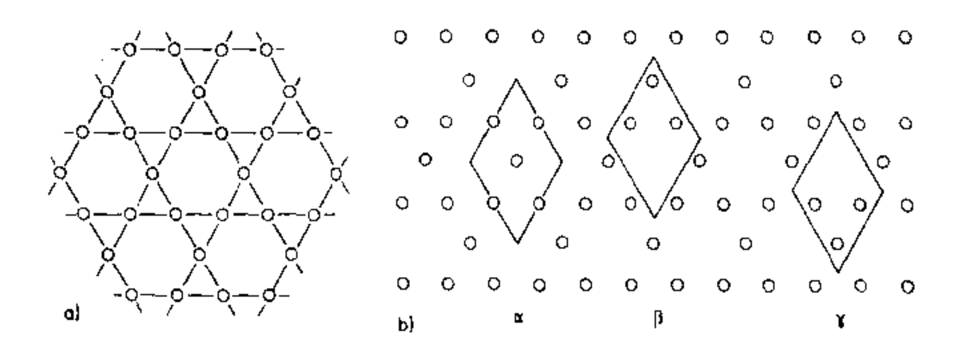


图 3-9 点的 3636(Kagome)网。(a)网示意图。(b)用堆垛符号 α,β,γ 表示相对于六方单胞原点的不同位置(单胞包含三个点)

有些结构(尤其是六方、菱形和立方)用原子堆垛的三角形,六边形或 Kagome 层的概念来表征可能更方便些;相关例子将会在随后加以介绍。为便于比较不同结构、区分密排结构(配以相应层间距的 A,B,C 符号)及推断原子配位特征,标明原子层间的距离是有用的。

应该提出,前述的 A,B,C 命名法并不是唯一可选的方法,还有其它不同的表示符可描述堆垛方式。(对较常见的命名法介绍见 Parthe,1964 和 Pearson,1972)。

Jagodzinski(1954)曾提出一种用 h 和 c 符号来命名的方法:它也被经常使用。该方法只适用于那些单位原子层(或者是"原子层板",见 3.4.3 节结构族)可能位置不超过三个的结构。所以 h,c 命名法不适合象二元硅化物那样的结构。字母 h 和 c 的含义是

字母 h 表示一个原子层板块,其上下两侧的原子层板块配置是对称的,

如:ABABA 或 CBCBCB

hhh hhhh

[h 源自于六方(hexagonal),为最简单的六方结构,如 hP2-Mg,hP4-ZnS 纤锌矿和 hP12-$MgZn_2$ 型的堆垛顺序]。

而字母 c 则表示一个原子层板块,其两侧有不同的原子层板块配置:

如:ABCABC 或 CBACBA

cccc cccc

[c 源自于立方(cubic),即立方结构如 cF4-Cu,cF8-ZnS 闪锌矿和 cF24-Cu_2Mg 型结构的堆垛顺序]。

为说明不同结构的堆垛顺序,只需选用 h,c 符号序列的一个代表周期即可。比如:cF4-Cu,c(而不是 ABC),cF8-ZnS 闪锌矿,c;hP4-ZnS 纤锌矿,h;hP4-La,hc;hR9-Sm,hhc。

由上例可见,用 h,c 符号周期表示要短于 A,B,C 字母序列。像 hcchcchchc 表示符还可简写为$(hcc)_2(hc)_2$(Jagodzinski 表示符中 c 字母数与总字母数之比即是该结构中"立方堆垛"所占的比重)。

另一种表征密排 3^6(T)网的堆垛顺序的方法是由 Zhdanov(1945)提出的。Zhdanov 符号的表示方法是:'+'表示一原子层与其前一层间符合面心立方结构中两连续层间的排列顺序,即 A→B,B→C,C→A;反之,则用'—'。例如,符号'+++———'(缩写的 33)对

应于 ABCACBA。

最后要举例说明的是由正方形原子层所组成的结构的表示方法。典型的例子是含有 4^4 原子网(正方形网,S 网)的结构。该表示法涉及到(沿层面法线方向)不同原子网的区分及单胞的原点和位向。

• p. 147 •

图 3-10 是 Pearson(1972)提出的表示单胞原点和位向的不同符号(即数字)。这些数字将标为指数,而原子层的相对高度仍为下标,下面为几种正方形网堆垛方式的表示符。

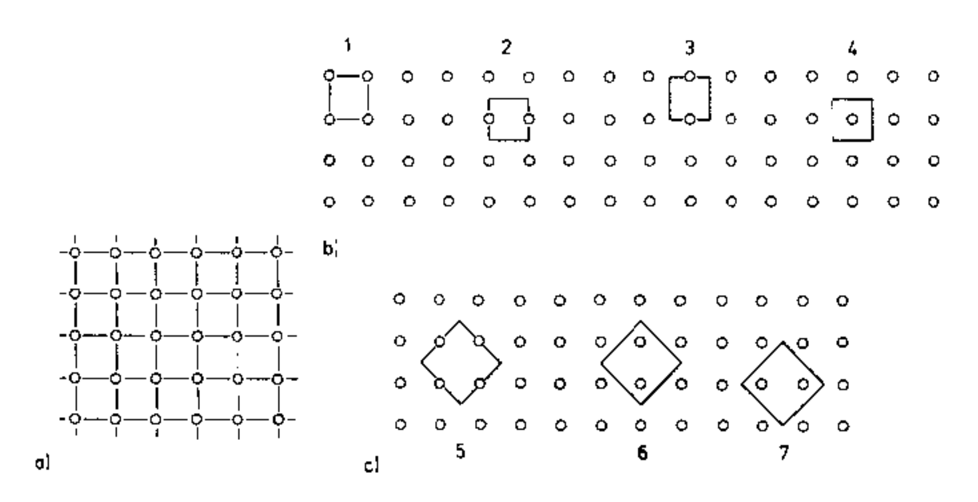


图 3-10 (a)正方(4^4)网。(b)单胞中代表点的不同位置及编号(结点连线平行于单胞的棱)。(c)与网连线成 45°的单胞的正方网的不同位置的编号(棱等于网的重复单元的$\sqrt{2}$倍)

Po^1_0:Po 的简单立方单胞(在原点处有一个原子),对应于 1 型正方形网堆垛方式。

$W^1_0W^4_{1/2}$:W 的体心立方结构(一个原子在 0,0,0,另一个原子在 1/2,1/2,1/2),堆垛方式分别是在 0 位的 1 型和 1/2 高度的 4 型正方形网。

对更为复杂的多边形网,其符号表征及应用,参见 Frank 和 Kasper(1958),Pearson(1972)(3.5.2.6 节有对此的扼要评论)。

3.3.5.3 配位多面体

分析和表征中间相结构的另一补充方法是对其配位多面体这种"建筑砖块"的描述。Kripyakevich(1963)提出了如何对中间相的结构从配位数/配位多面体组态及它们间的排列组合方式的角度加以分类。Kripyakevich 认为:一个原子的配位多面体,其顶点是由围绕该原子的邻近原子所确定的,该多面体应尽可能地接近球形,就是说,应该是凸多面体并有最多的三角形面。某原子的配位多面体顶点的原子也可以是除了其它元素的原子外的同类原子。配位多面体的种类很多,有时也要考虑平面配位多面体。多面体顶点数可以有 3 到 24 个。一般地,结构内各原子的配位数是不同的;Kripyakevich 建议依据配位数最低的原子的配位多面体类型最易对不同结构加以分类。(3.6.2.6 节介绍了一种根据配位多面体划分原子环境类型的方法。)

• p. 148 •

Frank 和 Kasper(1958)在利用配位多面体对中间相的结构分析方面作出了重要贡献。他们提出了由一组多面体相互穿插而形成的密堆堆垛畸变四面体。(Frank-Kasper 结构将在 3.5.2.6 节介绍。)特别要指出的是,Samson(1967,1969)对单胞非常大的中间相的结构本质进行了进一步分析。此类结构不是用完全相互穿插的多面体而是用嵌接多面体的组合表征的(见 3.5.2.6 节简要介绍)。

Girgis 和 Villars(1985)探讨了如何用多面体—堆垛的概念来说明相结构的原理。他们认为,对给定的结构应首先分析该结构中所有原子位置的配位多面体特征;然后,该结构即可用最少数量的不同类型多面体的堆垛来描述。这些多面体包含了单胞中所有的原子。堆垛的多面体间不能穿插。

相结构将主要基于以下方面进行分类:

——结构描述中所涉及到的多面体种类数,

——多面体的特征(顶点数,对称性),

——多面体堆垛方式(可以是共角,共边或共面的分立多面体的三维组合,也可是多面体的层状分布)。

我们可以举出由一种多面体堆垛而成的结构的例子有:

cP4-$AuCu_3$ 型结构:立方八面体(CN12)的三维排列;

tP30-σCr,Fe 型结构,二十面体(CN12)的层状排列。

Hawthorne(1983)的文章也谈到了用多面体组合的概念来表征结构的问题。他首先假定:晶体结构可以依据以最强的键聚合的配位多面体(不必是同类)来归类;然后,多面体的丛簇联结可以从图论的角度来考虑。文章描述了不同种类的同素异构体及其计数。此外,特别被强调的是许多复杂结构的族类划分是基于一种基本构件或组件的排列方式的不同(见下节重组结构的讨论)。如果该组件在结构中是一个结合很强的单元,那么则可将其与有机结构中一个分子相类比。而这些组件可以被当作是象简单和复杂氧化物及复杂合金结构的多层建筑基石,并被认为由那些极强键结合的配位多面体的聚合而形成的。组件概念的提出将有助于晶体结构的划分和系统描述。

· p. 149 ·

3.3.5.4 Bauverband 表示法(组合模式)

Lima-de-Faria(1990)等人在有关无机结构命名的全面论述中,介绍了所谓的 Bauverband 术语所能表征的晶体结构的扼要特征。

术语 Bauverband(由 Laves 引入,1930)可以被翻译为组合模式或模式框架。它可以被定义为原子所在的三维周期空间中点的排列;它代表了某种结构所特有的组合模式,表示了(或近似地表示了)一种具有特定自配度的球体堆垛方式。在具有特定单胞尺寸的空间群中点的排列可由一点位参数(均匀 Bauverband)或两点位和多独立点位参数(非均匀 Bauverband)来描述。一个 Bauverband 可用合适的初始或变换的恒定点阵集合(Lattice complexes)的总和来表示。(一个点阵集合是可能在一个 Wyckoff 位置中所能形成的所有点的组态系列。一种组态,或一种晶体学轨迹是对称地等效于某特定点的所有点的无限组合,该特定点对应于一空间群[见国际晶体学手册,Hahn(1989)和该卷第一章]。同样的点阵集合可以在不同类型的空间群中出现。一个点阵集合的自由度数与其任何一个 Wyck-

off 阵点的自由度数相同，即可以独立变化的（自由）坐标参数的数目。根据其自由度的数目，点阵集合可分为恒定/单变，双变的或三重可变的。）

处在其特征 Wyckoff 位置上的恒定点阵集合主要是用大写字母来表示。而那些在布拉格点阵结点上的等效点点阵集合则用合适的点阵符号来说明（来自不同晶系但其特征 Wyckoff 位置的坐标指数相同的点阵集合，用相同的符号来表示，如点阵集合 P 相当于坐标指数 0,0,0。在这种情况下，除非上下文已清楚表明是某种点阵，否则，晶系类型可以在点阵集合符号前用一小写字母来表示：c＝立方，t＝四方，h＝六方，o＝正交菱形，m＝单斜，a＝三斜）。其它恒定点阵集合是用与该集合的某些结构特征有点联系的字母来代表的，如 D 源自金刚石，E 来自六方密堆结构。两维恒定集合的例子有 G（源自石墨原子层）和 N（源自 Kagome 原子网）。

下面列出了一些恒定点阵集合的表示符。（国际晶体学手册[Hahn(1989)]的 A 卷第 14 章给出了所有表示符）。有关立方结构的 Bauverbande 表示法及在立方结构分类和表征上的应用请参阅 Hellner(1979)。

• p. 150 •

——点阵集合 P：（阶数，即单胞内等价点的数目，1）；
坐标指数 0,0,0；
（晶系：c,t,h,o,m,a）。

——点阵集合 I：（阶数：2）；
坐标指数 0,0,0;1/2,1/2,1/2；
（晶系：c,t,o）。

——点阵集合 J：（阶数：3）；
坐标指数 0,1/2,1/2;1/2,0,1/2;1/2,1/2,0；
（晶系：c）。

——点阵集合 F：（阶数：4）；
坐标指数 0,0,0;0,1/2,1/2;1/2,0,1/2;1/2,1/2,0；
（晶系：c,o）。

——点阵集合 D：（阶数：8）；
坐标指数 0,0,0;1/2,1/2,0;1/2,0,1/2;0,1/2,1/2;1/4,1/4,1/4;3/4,3/4,1/4;3/4,1/4,3/4;1/4,3/4,3/4；
（晶系：c,o）

——点阵集合 W：（阶数：6）；
坐标指数 1/4,0,1/2;1/2,1/4,0;0,1/2,1/4;3/4,0,1/2;1/2,3/4,0;0,1/2,3/4；
（晶系：c）。

——点阵集合 T：（阶数：16）；
坐标指数 1/8,1/8,1/8;1/8,5/8,5/8;5/8,1/8,5/8;5/8,5/8,1/8;7/8,3/8,5/8;7/8,7/8,1/8;3/8,3/8,1/8;3/8,7/8,5/8;3/8,5/8,7/8;3/8,1/8,3/8;7/8,5/8,3/8;7/8,1/8,7/8;5/8,7/8,3/8;5/8,3/8,7/8;1/8,7/8,7/8;1/8,3/8,3/8；
（晶系：c,o）。

——点阵集合 E：（阶数：2）；

坐标指数 1/3,2/3,1/4;2/3,1/3,3/4;
(晶系:h)。

——点阵集合 G:(阶数:2);
坐标指数 1/3,2/3,0;2/3,1/3,0;
(晶系:h)。

——点阵集合 R:(阶数:3);
坐标指数 0,0,0;1/3,2/3,2/3;2/3,1/3,1/3;
(晶系:h)。

上述恒定点阵集合中所给坐标指数对应于所谓的"标准定位"。恒定点阵集合的非标准定位可以在其表示符前用一平移矢量(以分数坐标形式)给出。最常用的平移矢量也有其缩写符号。P′代表 1/2 1/2 1/2P(坐标指数 1/2,1/2,1/2),J′表示 1/2 1/2 1/2J(坐标指数 1/2,0,0;0,1/2,0;0,0,1/2);F″代表 1/4 1/4 1/4F(坐标指数 1/4,1/4,1/4;1/4,3/4,3/4;3/4,1/4,3/4;3/4,3/4,1/4)和 F‴代表 3/4 3/4 3/4F。[还有符号 $J^*=J+J'$(阶数为 6 的集合);$W^*=W+W'$(阶数为 12)。]再者,集合 D 其实对应于坐标指数 F+F″。

用 Bauverbande 表示的结构例子有:CsCl 型 P+P′(Cs 在 0,0,0;Cl 在 1/2,1/2,1/2);NaCl 型结构:F+F′;ZnS 型结构:F+F″。

3.3.5.5 各种结构表示法的实例

本节将介绍所选几种结构的有关参数。首先,将以一种简单结构类型为例(cP4-Au-Cu_3,$^{333}_{\infty}[Au_{6/6}][Cu_{8/8}]_{12/4}$或更完整的$^{333}_{\infty}[Au_{60/60}][Cu_{8p/8p}]_{12co/41}$)来讨论晶体结构的不同表示法。

AuCu3 为简单立方结构。空间群是 Pm $\bar{3}$m[国际晶体学表第 221 号,Hahn(1989)]。每个单胞中有 4 个原子,其所在阵点是:
1 Au 在 a) 0,0,0;
3 Cu 在 c) 0,1/2,1/2;1/2,0,1/2;1/2,1/2,0.
现已知道不少相属于该结构类型;在 Villars 和 Calvert 的书中(1985)共列出大约 390 种此类相:占所列相总数的 2.2%。该结构类型在常见结构中列第六位。下面所列为该类相中的几种:
· p. 151 ·

$HfPt_3$	$a=398.1$	pm
$LaIn_3$	$a=473.21$	pm
La_3In	$a=508.5$	pm
Mn_3Pt	$a=383.3$	pm
$MnZn_3$	$a=386$	pm
Pt_3Al	$a=387.6$	pm
Ti_3H_8	$a=416.54$	pm
$TiZn_3$	$a=393.22$	pm
UPb_3	$a=479.3$	pm

YAl_3　$a=432.3$　　pm

Y_3Al　$a=481.8$　　pm

(注意,按当量成分,在该结构类型中,同一元素有时既可占据 a)阵点也可在 c)阵点。)

同时列出的还有各相的单胞尺寸。在随后对该类结构的讨论中,将以结构原型($AuCu_3$)的参数为代表($a=374.84$pm)。

图 3-11 用一组(8 个)邻接的单胞说明了该结构中原子的三维排列方式。图 3-12(a)和图 3-12(b)则用两种不同的画法示意了单胞的构成。其后的图 3-13(a)至图 3-13(d)表现了结构内不同的局域原子排列(两种阵点上原子的配位特征)。

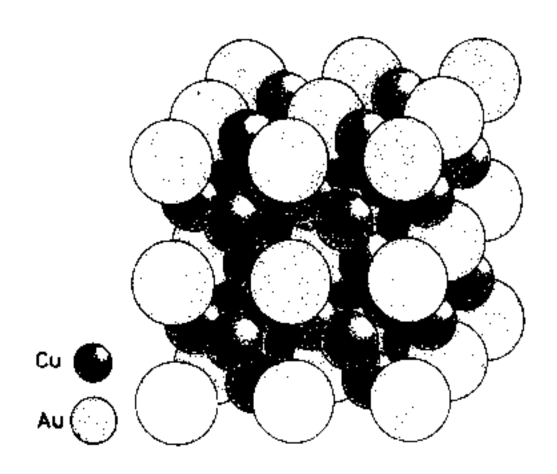


图 3-11　cP4-$AuCu_3$ 型结构。一组 8 个单胞的示意图。浅色球为 Au 原子。为了更清晰看清原子排列,原子直径没按比例

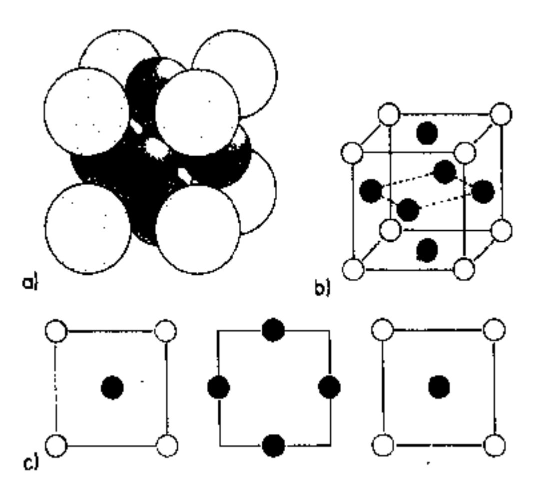


图 3-12　图示 cP4-$AuCu_3$ 单胞的两种不同画法。(a)密排堆垛(近似)。(b)表示单胞不同原子位置的立体图。(c)相同的截面投影图(请注意正方网排列)

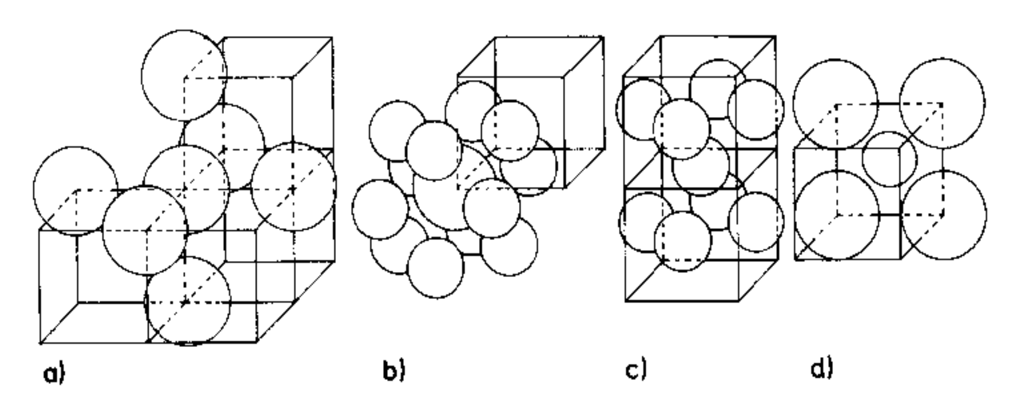


图 3-13　cP4-$AuCu_3$ 型结构。该结构的不同部分(一般为几个单胞)以显示不同的典型配位(小球表示 Cu 原子)。(a)Au-6Au(八面体);(b)Au 12Cu(正八面体);(c)Cu-8Cu;(d)Cu-4Au(正方);与 Cu 原子距离相同的 8Cu+4Au 形成非典型八面体(与图 3-20 比较)

• p. 152 •

但是,结构分析还应考虑原子间距的大小。有时需要同时考虑原子间距的绝对值和所谓的"约化"值。在 AuCu3 相中,最小原子间距即 Au-Cu 间的距离(Au 在 0,0,0;Cu 在 0,1/2,1/2)也等同于 0,1/2,1/2 处和 1/2,0,1/2 处的两个 Cu 原子间的距离,即 $a\cdot\sqrt{2}/2$。

$AuCu_3$ 相的 $a=374.84$pm，所以 $d_{min}=265.1$pm。该值与 Cu 和 Au 的半径之和(272pm)(配位数为 12 时)或 Cu 原子的直径(256pm)相当。约化原子间距($d_r=d/d_{min}$)是指实际距离与最小距离之比。

$AuCu_3$ 相中要考虑的第一类原子间距(和配位)是 Au 原子周围的配位 Au 原子(见图 3-13a)。

选取 0,0,0,坐标上的 Au 原子为参考，近邻 Au 原子共有六个(图 3-13a)坐标指数分别是 0,0,1;0,0,$\bar{1}$;0,1,0;0,$\bar{1}$,0;1,0,0;$\bar{1}$,0,0;与参考原子间的距离均为 $d=a=374.8$ pm，约化原子间距为 $d/d_{min}=1.414$。

下一套 Au-Au 原子间距是象 $Au_{0,0,0}$和 $Au_{0,\bar{1},0}$(或 $Au_{0,\bar{1},\bar{1}}$,$Au_{0,1,\bar{1}}$;$Au_{1,0,1}$等)原子间的距离。这一组共有十二个原子(原子间距绝对值都为$\sqrt{2}a=530.1$pm，约化值为 $d_r=d/d_{min}=2.000$)。这些数据被简洁地表示在图 3-14(a)中。

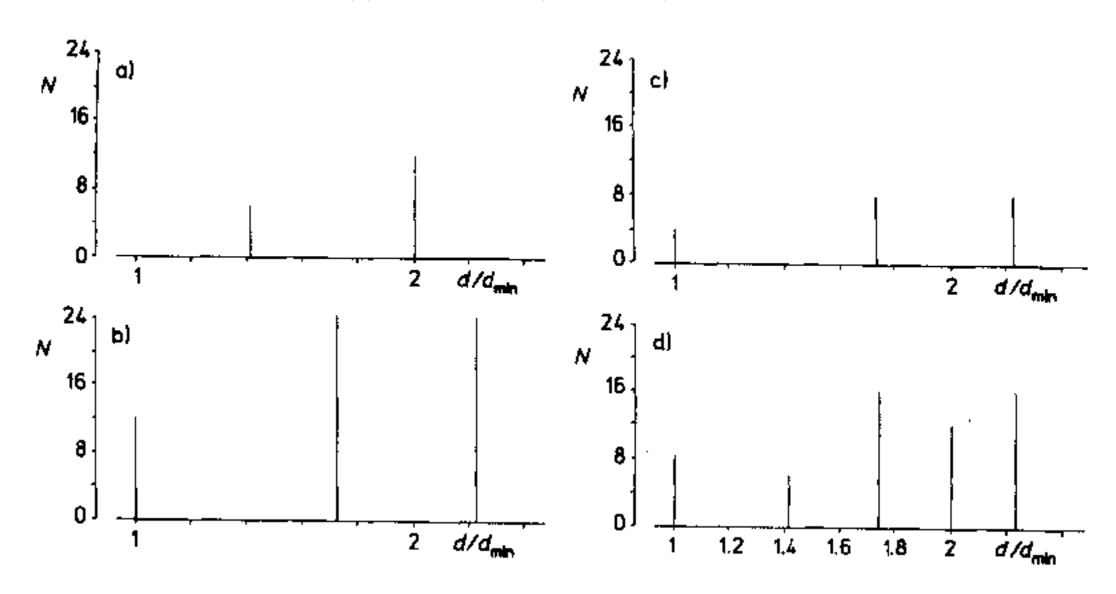


图 3-14 cP4-$AuCu_3$ 型结构。配位和距离。每一类配位的近邻原子数(N)作为与中心原子距离的函数(使用了约化距离 d/d_{min},d_{min}为最短距离)，详见正文

第二类原子间距(和配位)是 Au 原子周围的配位 Cu 原子：仍以 0,0,0 位 Au 原子为参考，近邻 Cu 原子共有 12 个(图 3-13b)，坐标指数分别是：0,1/2,1/2;0,1/2,$\overline{1/2}$,0,$\overline{1/2}$,1/2;0,$\overline{1/2}$,$\overline{1/2}$;1/2,0,1/2;1/2,0,$\overline{1/2}$,$\overline{1/2}$,0,1/2;$\overline{1/2}$,0,$\overline{1/2}$;1/2,1/2,0;1/2,$\overline{1/2}$,0;$\overline{1/2}$,1/2,0;$\overline{1/2}$,$\overline{1/2}$,0;原子间距均为 $d=a\sqrt{2}/2=265.1$pm，约化值为 $d/d_{min}=1.000$。

考虑下一套 Au-Cu 原子间距(24 个原子：$d=459.1$pm，$d_r=d/d_{min}=\sqrt{3}=1.732$;24 个 Cu 原子在 $d=592.7$pm，$d_r=2.236$ 等)。便可得到图 3-14(b)的条形图。

第三类应该考虑的原子间距(和配位)是 Cu 周围的配位 Au 原子[图 13-3(d)]。

• p. 153 •

将在 c)位的三个等效 Cu 原子中的一个作为参考，如 0,1/2,1/2 位，则近邻的 Au 原子有 4 个，分别为 0,0,0;0,0,1;0,1,0;0,1,1;原子间距均为 $d=a\sqrt{2}/2=265.1$pm，约化间距为 $d/d_{min}=1.000$。(由表 3-5a，其配位表示符为 4′，见第二章图 2-3。) Cu-Au 间其

它原子间距还有：d=459.1pm（d/d_{min}=1.732）的 8 个 Cu 原子，和 d=592.7pm（d/d_{min}=2.236）的 8 个 Cu 原子等（坐标指数为：0,0,$_{1}$；0,1,$_{1}$；0,0,2；……）。其相应条形图为图 3-14(c)。

$AuCu_3$ 结构中第四类（最后一类）是 Cu 周围的配位 Cu 原子[图 3-13(c)]。

选参考原子为 1/2,1/2,0；近邻 Cu 原子共有 8 个：1/2,0,1/2；0,1/2,1/2；1,1/2,1/2；1/2,1/2,1/2；1/2,0,½；0,1/2,½；1,1/2,½；1/2,1,½；原子间距均为 $d=a\sqrt{2}/2$=265.1pm，约化间距为 d/d_{min}=1.000。下一套 Cu-Cu 配位共有 6 个 Cu 原子（坐标指数 1,1/2,1/2；$\bar{1}$,1/2,1/2；0,1/2,3/2 等），其原子间距为 d=374.8pm（约化距离 $d_r=d/d_{min}$=1.414）。其它还有 d=459.1pm（d_r=1.732）的 16 个 Cu 原子，d=530.1pm（d_r=2.000）的 12 个 Cu 原子和 d=592.7pm（d_r=2.236）的 16 个 Cu 原子等。其条形图见 3-14d。Daams 等人（1991）已系统地列出了配位原子（原子间距），配位多面体，近邻原子分布条形图等数据。和他们一样，这里，我们对每类配位原子，也只用其最短原子间距。

· p.154 ·

综上所述，可以看出，第一类原子间距所涉及的配位原子在结构表示符中已有说明 $^{333}_{\infty}[A_{6/6}][B_{8/8}]_{12/4}$（原型表示式 $^{333}_{\infty}[Au_{6/6}][Cu_{8/8}]_{12/4}$）。从配位八面体堆垛方式看，该结构为立方八面体的三维堆垛（见 3.3.5.3 节）。

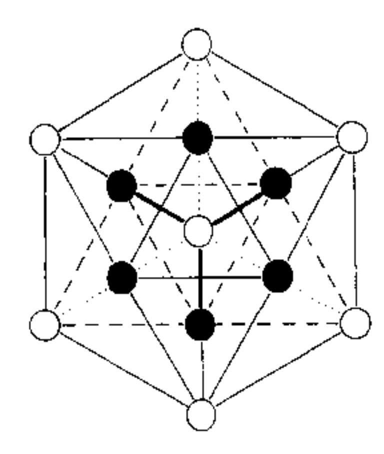


图 3-15　cP4-$AuCu_3$ 型结构。其单胞沿对角线方向显示（Au 原子为白色，Cu 原子为黑色）

另一方面，图 3-15 呈示了如何对同一结构用不同方法和符号去表征（原子层排列顺序表示）。在该图中，$AuCu_3$ 结构（沿立方体对角线看）属于三角形和 Kagome 网的堆垛方式，相应表示符为 $Au^{A}_{0}Cu^{\alpha}_{0}Au^{C}_{1/3}Cu^{\gamma}_{1/3}Au^{B}_{2/3}Cu^{\beta}_{2/3}$。[符号中有相同数量的三角形（A,B,C）Au 原子网和 Kagome（α,β,γ）Cu 原子网。这两类网对应的分别是含有一个和三个点的单胞（见图 3-7 和图 3-9），这正好与 1：3 的当量成分比相吻合]。如果沿单胞边线的方向看，该结构为正方形网的堆垛（见图 3-12），表示符为 $Au^{1}_{0}Cu^{4}_{0}Cu^{5}_{1/2}$。

$AuCu_3$ 型结构在 Bauverband 分类法中属于 P+J 集合。[Hellner（1979）认为该结构附属于 F 系列，是 F 集合中点的一种特殊蜕化]。有关 $AuCu_3$ 型结构及其与其它结构的关系的进一步讨论见 3.5.2.2 节。

3.4　不同结构类型（结构族）间的关系

不同类型的结构之间可由某些变换操作而联系起来。这些操作是划分结构类型和表述结构间内在联系的准则。下面讨论的是几类有内在联系的结构。

3.4.1　蜕化及衍生结构（缺位，填充，衍生结构）

如 Pearson（1972）所指出的，结构变换的一种重要和基本的操作是借助于衍生和蜕化结构的概念。

衍生结构可通过有序原子的置换、抽取和添加的手段(形成超结构)或者靠单胞扭曲(或二者兼之)而由母结构衍生而来。而与之相反的变换是所谓的蜕化操作。衍生结构比较母结构有较少的对称操作(蜕化结构要多)。衍生结构和母结构相比或是单胞体积大或对称性低(或二者兼之)。

• p. 155 •

这样,母结构的一组等效阵点有可能需要再分为两组(或多组)亚点阵才会得到另一种(衍生)结构。如 Cu 类结构(cF4 结构)的单胞中共有 4 个 Cu 原子:0,0,0;1/2,1/2,0;1/2,1/2,0;1/2,0,1/2;0,1/2,1/2;而在 cP4-$AuCu_3$ 型结构中,相同的阵点位置被分为两组并由两组元原子有序占据(一个 Au 原子在 0,0,0;3 个 Cu 原子在 1/2,1/2,0;1/2,0,1/2;0,1/2,1/2,)。因而,$AuCu_3$ 型结构可看作是 Cu 结构的衍生物。另一方面,如果 $AuCu_3$ 结构作为母结构,Cu 结构则是其蜕化结构。

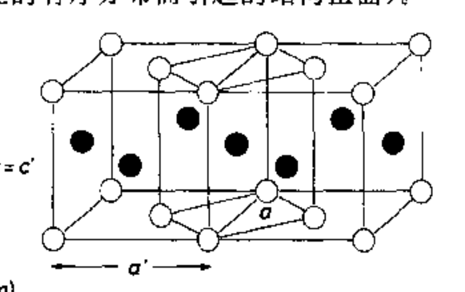
有几种具有 $AuCu_3$ 型结构的相(包括 $AuCu_3$),由一种结构到另一种结构的转变对应于一个真实的过程。$AuCu_3$ 合金在低温时为有序 cP4-$AuCu_3$ 结构;但在高温,两组元原子统计随机地分布在四个等效原子阵点上,即蜕化为 cF4-Cu 结构。前述等同点的分组有时会导致单胞体积增加(形成复杂单胞)。$MnCu_2Al$ 型结构即是一例(见图 3-19 和 3.5.2.1 节),可看作是 cI2-W 型(或 cP2-CsCl 型)结构的衍生物(超结构)。

有序地引入空位也会形成衍生结构。例如,将 hP4-NiAs 型结构中的等效阵点 0,0,0 和 0,0,1/2 分解为两组:0,0,0(由一个原子占有)和 0,0,1/2(为空位),则将得到 hP3-CdI_2 型结构(见 3.5.2.5 节)。所以,可以将 hP3-CdI_2 型结构看作是 hP4-NiAs 结构的缺位衍生形式。

原子的有序置入(及置换和抽取)具有同样的作用,产生填充(filled-up)衍生结构,即在母结构中未被占有的阵点有序地引入额外的原子而形成的新结构。例如 hP6-Ni_2In 结构即是前述的 NiAs 的填充衍生结构。此外,结构扭曲(改变轴比或/和轴间角度)常常导致衍生结构的形成(尤其是不同尺寸原子或空位的有序分布而引起的结构扭曲)。

3.4.2 反相畴结构

本节我们将讨论一种特殊的超结构,典型的例子是 oI40-AuCu(Ⅱ)型结构(图 3-16 和 3.5.2.2 节)。将原子成分为 50-50 的 Au-Cu 面心立方(cF4-Cu 型)固溶体中 Cu 和 Au 原子有序地分排在交替的原子层,可形成一种垂直于 c 轴的交替堆垛的原子层的四方结构,tP2-AuCu(Ⅰ)[见图 3-16(a)]。更复杂的结构,oI40-AuCu(Ⅱ)则是长程有序化而形成的含有 10 个(轻微扭曲的)AuCu(Ⅰ)伪单胞的正交结构[图 3-16(b)]。其有序化相当于结构在 a′,c 面作 1/2(a′+c)周期性平移(沿正交 b 轴方向上的每五个单胞)。这种非协同平移便产生了所谓的反相畴界:在该例中,反相



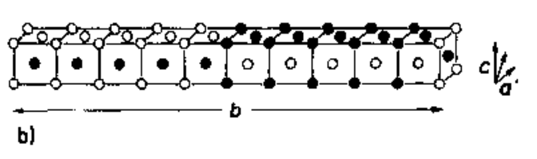


图 3-16 AuCu 型结构。(a)AuCu(Ⅰ)型结构。同时显示了 tP2(a 和 c 棱)和 tP4(a′和 c 棱)伪单胞。后者显示是为了更容易与 cF4-Cu 结构相比较。(b)oI40-AuCu(Ⅱ)型结构

畴即由 5 个 AuCu(Ⅰ)伪单胞构成。

• p. 156 •

Pearson(1972)介绍了一些在 1∶1 和 1∶3 合金中发现的一维长程有序结构和在 1∶3 合金中的二维长程有序结构(两步平移和两种不同的畴周期),而且讨论了价电子浓度对超结构周期的影响。有关一些反相畴界(不仅是平面的,还有柱面的)的基本说明及相关结构群可参阅 Hyde 和 Andersson(1989)。

3.4.3 同源(Homeotect)结构(多型性结构)

Parthe(1964)指出,同源型结构是化学式同为 X_mY_n 的两种不同结构类型,其每一个 X 原子周围有相同数目的最近邻 X 和 Y 原子,同时,每个 Y 原子的最近邻 Y 和 X 原子数也相同。有可能是几类结构同时具有这种特征。

如果(相应原子的)配位环境相同,同成分的不同结构类型即构成一组同源型结构(也称为多型性结构,以表示同源型结构之间的关系)。

根据 Parthe(1964)的说法,同源型结构系列是相同结构单元板(最小重复单元)的不同堆垛排序结果。同源的所有结构是由相同的单元板堆垛而成的;所不同的只是这些单元板的相对水平位移。(同源结构的单胞垂直方向边长总是其相应单元板高度的整数倍。)同源的所有结构具有相同的空间填充曲线(见 3.6.2.2 节)。

随后几节将介绍几组比较重要的同源性结构;其中的一些可以扼要说明如下(并附堆垛方式的 Jagodzinski-Wyckoff 表示符):

——元素密堆结构型(见 3.5.2.2 节):Mg 型(h),Cu 型(c),La 型(hc),Sm 型(hhc)。

——等原子四方结构型(碳化硅结构型)(见 3.5.2.3 节):纤锌矿型(h),闪锌矿型(c),SiC 多型性结构[hc,hcc,hccc,hcchc,……$(hcc)_5(hccc)(hcc)_5hc$……$(hchcc)_{17}(hcc)_2$,……$(hcc)_{43}hc$……]。

——Laves 相(见 3.5.2.6 节):hP12$MgZn_2$ 型(h),cF24Cu_2Mg 型(c),hP24Ni_2Mg 型(hc),Laves 多型结构(hhc,hhccc,等)。

其它重要的同源结构类型是基于二硅化物型结构($MoSi_2$,$CrSi_2$ 等),镉的卤化物型结构等(见 Parthe,1964;Hyde 和 Andersson,1989)。

• p. 157 •

广义上讲,多型性可以看作是一种特殊的多晶性:原子层内的二维平移仍被(基本上)保留但多型性结构在垂直原子方向的点阵间距却被改变且该点阵间距代表了堆垛周期(Guinier 等,1984)。如 Zvyagin(1987)所证实的,我们能够将各种形式的多型性结构加以区分,(除相同和不同原子的密堆外)包括以最密排原则堆垛的四面体的、八面体的以及棱柱形的层砌多晶型结构。例如,复杂的硅化物结构系列就由原子层和结构群之间各种程度不同的位向调整及相对位移而形成的,其结构群中的二维层是由一维带和分立原子群联结起来。

前叙文章(Guinier 等,1984;Zvyagin,1987)还推荐了对简单和复杂多型性结构的命名及符号表示法。

3.4.4 “烟囱-梯子”结构(有公度结构、结构调幅)

在前述有序合金的长程结构中,原子在不同结构内部的近邻配位基本上是相同的。但

还有更复杂的结构，在介绍这些结构之前，要记住将其视为由两种相互穿插的亚结构（两种原子组合）所组成会便于讨论。

要考虑的第一组相 T_nX_m 是由过渡族元素 T 和 p 区元素 X（Ga 和 Si 族内）所形成的四方相。沿 c 轴方向，该相的单胞（超结构胞，超单胞）含有 T 原子的 n 个伪单胞和穿插其内的 X 原子的 m 个伪单胞。这些相（Nowotny 相或"烟囱-梯子"结构）的构造是在 T 原子阵列的通道（烟囱）内 X 原子排（梯子）；不同的化合物所对应的 X 原子间距是不同的。所有超结构中的 T 原子排列成类似 β-Sn 结构的阵列，化学式中 T 原子的数目即是超单胞中 c 方向上堆垛的近 β-Sn 的伪单胞数量（见 3.5.2.3 节）。这些相中的原子排列可以和 $TiSi_2$ 结构中所发现的相比拟。

下面列出一些"烟囱-梯子"相（有的单胞含有多达 600 个原子）。

tP20Ru_2Sn_3[$a=617.2$pm，$c=991.5$pm，$c/(2a\cdot\sqrt{2})=0.568$]

超单胞 c 轴方向有两个似 β-Sn 结构的 Ru 原子伪单胞。

tP32Ir_3Ga_5[$a=582.3$pm，$c=1420$pm，$c/(3a\cdot\sqrt{2})=0.573$]

tp36Ir_4Ga_5[$a=561.5$pm，$c=1831$pm，$c/(4a\cdot\sqrt{2})=0.576$]

……

tP192-$V_{17}Ge_{31}$[$a=591$pm，$c=8365$pm，$c/(17a\cdot\sqrt{2})=0.589$]

（比如，在 $V_{17}Ge_{31}$ 超单胞中，沿 c 轴方向堆垛有 17 个似 β-Sn 的 V 原子伪单胞和 31 个 Ge 原子伪单胞。）

• p.158 •

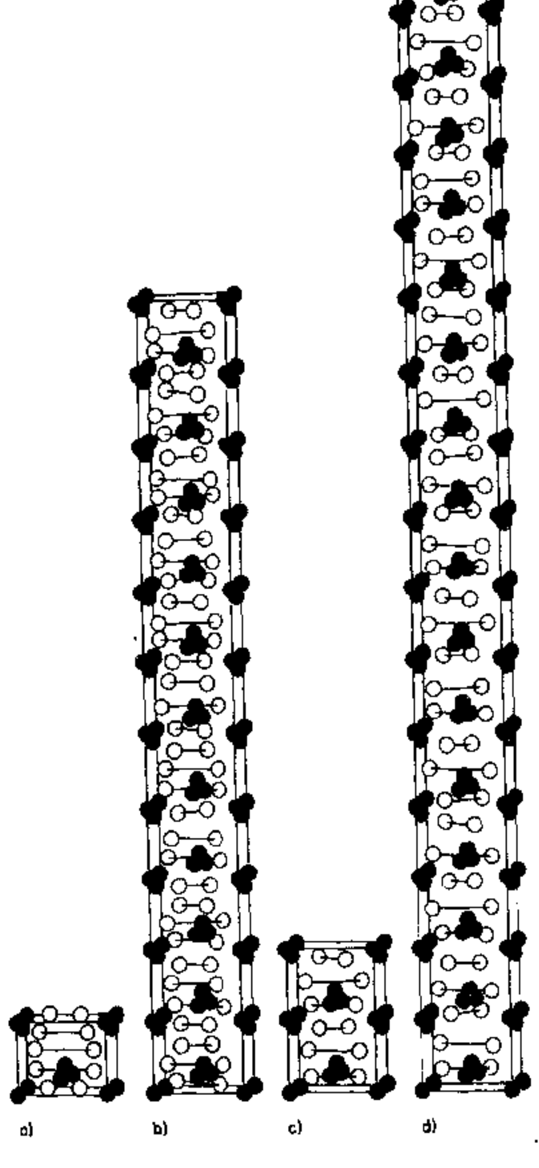


图 3-17 Nowotny 相，烟囱-梯子结构（Jeitschko 和 Parthe，1967）。(a) 借助于伪四方单胞表达的参考 oF24-$TiSi_2$ 型结构（伪单胞中有 12 个原子）。(b) tP120-$Mn_{11}Si_{19}$；(c) tP20-Ru_2Sn_3；(d) tI156-$Rh_{17}Ge_{22}$。（注意用黑点表示的金属原子形成类似 βSn 单胞的排列；与图 3-26 比较）

图 3-17 给出了几种"烟囱-梯子"相和 $TiSi_2$ 化合物的原子排列。（$TiSi_2$ 结构为 oF24-$TiSi_2$ 型正交单胞，$a_0=825.2$pm，$b_0=478.3$pm，$c_0=845.0$pm；可以近似地被看作是一个比较小的体心四方伪单胞，如图 3-17a，"理想"单胞尺寸为 $a'\approx a_0/\sqrt{2}\approx c_0$

$\sqrt{2}$；$c'=b_0$；$c'/a'\approx 0.577$）。

许多报道如 Schwomma 等(1964a，b)，Flieher 等(1968a，b)，Jeitschko 和 Parthe(1967)，Pather(1969)及 Pearson(1972)的工作表明电子浓度对该族结构的控制具有一定的作用。

在 Hyde 和 Andersson(1989)的书中，Nowotny 相被认为是一维柱状错配结构族的一种特例，该结构族也包括类似 $Ba_m(Fe_2S_4)_n$ 的化合物和其他复杂硫化物。该书还介绍了层间错配结构如一些氧化物-氟化物，砷-硫化物等，并基于对各种相互穿插亚结构的不同重复单元在一轴向或多轴向上的比率分析，即依据有公度结构特征，对这些层间错配结构进行了分类。

对许多较常见结构类型的讨论有时必须考虑结构中不同周期性的共存。有些原子参数(和/或一些阵点的占有率)在结构中是呈周期性变化的。该周期性并一定与基本结构的单胞有公度。具有这些特征的结构被称为调幅结构(Hyde 和 Andersson，1989)。一些非当量化合物呈现这些调幅特征(FeS_x，Yb_3S_4 等)。许多类调幅结构已见报道，如 NiAs 型调幅结构(见 3.5.2.5 节)。

• p. 159 •

一种有趣的磁性调幅结构是有关 $EuCo_2P_2$ 的(Reehuis 等，1992)。其原子的位置(原子核所在点)结构相当于 tI10-$ThCr_2Si_2$ 型(见 3.5.2.5 节)。同时还确定了一种磁性结构与 Eu 原子磁矩的有序有关。这些磁矩位向垂直于 c 轴，并形成与平行 c 轴的旋转轴无公度的螺旋线。它们平行有序地排列在基面内。沿 c 轴从一个基面到下一个基面，磁矩发生周期性偏转。磁性结构与原子核阵点结构的特征长度沿该轴方向的比率随温度稍有变化。

在 64K，该比率接近于 5/6(即阵点结构的 6 个平移长度对应有磁性单元的 5 个平移长度)。在 15K 时比率接近于 6/7。如果该磁性结构被冷却到更低的温度，则比率可能达到精确的 6/7。其基态可称作是与该比率有公度的结构。

3.4.5 重组结构，共生结构系列

前面所讨论的一些结构间的关系可以用一个广义的术语"重组"结构来描述。该类结构(见 Lima-de-Faria 等，1990)是将拓朴学上简单的母结构周期性地分割成块、杆或板(即在一维或二维上有限或无限长的结构单元)，然后再借助于一种或多种结构构造操作来加以重组而派生形成。最重要的操作包括：单胞孪生，晶体学切变面，不同结构的块、杆、层的共生(如 cF24-Cu_2Mg 型及 hP6-$CaCu_5$ 型结构板共生而得到 hP36-Ce_2Ni_7 型结构)，周期性非协同面，反相畴界(如 AuCuII)，杆和块的旋转。上述结构构造操作的可选择多样性(及相应未被操作的结构份额的多少)便导致了多样性结构的存在。

要了解如何用单元体(簇点、杆、层、片)的一些操作变换(对称操作，拓朴操作)来系统地构造复杂类型的无机晶体结构及结构间相互关系，请参阅 Hyde 和 Anderson(1989)。

在"重组"操作系列中，一种描述和理解复杂结构的有趣方法是有关"共生"概念的(Kripyakevich 等，1972，1976，1979；Grin 等，1982，1990；Parthe 等，1985；Lima-de-Faria，1990；Pani 和 Fornasin，1990)。据此概念，某些结构类型可看作属于特定的共生结构系列。一种共生系列中的不同结构类型是由更简单结构(所谓的母结构)的部分段节所构成。见附录 A。

• p. 160 •

比如说，许多二元及三元中间相可以归属于“线性共生结构系列”(均匀的和非均匀的)。如 oC16-$NdNiGa_2$ 型属于 $BaAl_4$-AlB_2 系列。它的单胞实际上由两上 $BaAl_4$ 型结构部分和两个 AlB_2 型结构部分所组成。该结构的简单表示符可写为$(BaAl_4/AlB_2)_2$。(但在更复杂的详细表示法中，还应在其组分结构表示式加注上标以标明诸如对称性等特征(Grin' 等，1982；Parthe 等，1985)。)见附录 B。

3.5 系统表征结构类型的要素

3.5.1 引言

基于前面的各种讨论，本节将对一些典型的结构加以表述。这些类型的选择是基于某些随意性的准则(如结构类型出现的频率，具有重要的实用价值的相，可能代表一些共同感兴趣的特征等)；所选类型将分几部分讨论。这些介绍也只是对这个复杂专题的一些初步入门。正如前面已提到，最新的和全面的表述应查阅相应参考书如：Landolt-Bornstein (1971)，Massalski(1990)，尤其是 Villars 和 Calvert(1985，1991)。此外，有关结构类型的系统分类，应参考以下著作：

Schubert(1964)所著“二元相的晶体结构”一书中介绍了几百种结构类型。他着重探讨了表征、分类和讨论不同相的性质所应依据的化学准则。元素在化学周期表中所处位置被认为特别重要。为此，将元素划分为以下几类：A 金属(周期表中 s 区元素)，T 金属(过渡族金属)，B 元素(周期表中 p 区元素)。然后不同的结构类型即可按以下分区加以表征：

——黄铜类合金，钢球密堆结构及其超结构变体：$AuCu_3$，AuCu，$SrPb_3$，$ZrAl_3$，$ZrGa_2$，Nb_5Ga_{13}等；Mg-型结构和其超结构 Ni_3Sn 等；体心密排 W 结构及其衍生物 Fe_3Si、CsCl，NaTl，Cu_5Zn_8，Ni_2In 等。

——T－T 相(包括所谓的 Cr_3Si 族 T 元素结构如 βU，cI58-α-Mn，hR39-W_6Fe_7，cF116-Th_6Mn_{23}等和 Laves 相)。

——B－B 相(密堆结构的变形体结构，如 Zn，In 等，B 类结构，石墨，金刚石族结构，P 和 As 类结构等)。

——A－B 相(几种部分按当量成分分类的结构，如 Li_3Bi，Mg_2Sn，Mg_3Sb_2，NaCl 等)。

——T－B 相(富 T 硼化物、碳化物、氮化物，氧化物和氢化物，$CuAl_2$、$MoSi_2$、NiAs、FeS_2 结构及其变体)。

Pearson(1972)在其专著“金属及合金的晶体化学和物理”中介绍了近千种结构的特征(配位，稳定性，与其它结构的有关关系)。他能将所有这些不同的结构归属于 12 种不同的族类。下面扼要介绍其中较重要的 10 类：

• p. 161 •

(1) 非金属的键价化合物(负离子以密堆排列的半导体化合物，多种阴离子化合物、多种阳离子化合物，IV、V、VI 族元素和 IV－VI、V－VI 族元素间化合物等)。

(2) 亚稳相，间隙相，马氏体(该类相中特别强调的是过渡组金属与 H、B、C、N 等非金属元素形成的 Hagg 相：这些相中非金属元素占据间隙位置，一般为过渡族元素密堆结构中八面体间隙)。

(3) 3^6 密排网密堆而成的结构(Cu 和 Mg 结构及其衍生结构 $AuCu_3$, AuCu, Ti_3Cu, $TiAl_3$, $ZrGa_2$, $MoNi_4$ 等)。

(4) 填充原子在密排阵列中占据四面体，八面体(及其他)间隙而形成的衍生结构(闪锌矿结构及其衍生结构 oP12-CuAsS, tI16-$FeCuS_2$, tI16-Cu_3AsS_4 等，纤锌矿结构及衍生结构。oP16-$CuSbS_2$, oP16-Cu_3AsS_4, hP30-In_2Se_3 等，CaF_2 结构及其含缺陷扭曲超结构，NaCl 结构及其 NaCl 类型的衍生结构，NiAs 结构等)。

(5) 以三角锥形简单排列为基础的结构(hP2-WC, hR9-MoS_2, tI8-NbAs, tP6-Cu_2Sb, oP36-Ta_2P, hP3-AlB_2, hP6-$CaIn_2$, hP6-Ni_2In 及它们的变体)。

(6) 基于简单或体心立方排列方式的结构(这组结构有 cI2-W, tI2-Pa, 马氏体, cP6-Cu_2O, cP2-CsCl, tP4-TiCu, cF16-Li_3Bi, cF16-NaTl, cF16-$MnCu_2Al$, tP3-$FeSi_2$, cI52-Cu_5Zn_8 及变体，还包括"Nowotny 烟囱-梯子"相)。

(7) 正方三角原子网组成的结构：立方体及立方反棱柱体(如 tI12-$CuAl_2$, oP24-$AuSn_2$, mC12-PdP_2, oC20-$PtSn_4$, tP10-U_3Si_2, tP40-$FeCu_2Al_7$, oP16-ThNi, oI20-UAl_4 等)。

(8) 由三角形及 Kagome 网交替堆垛而形成的结构(包括 hP6-$CaCu_5$, tI26-$ThMn_{12}$, hP38-Th_2Ni_{17} 及其变体，还有 Laves 相 cF24-Cu_2Mg, hP12-$MgZn_2$ 和 hP24-Ni_2Mg 型结构及几种变体，但它们也被收入 Frank-Kasper 族)。

(9) 主体为二十面体和 CN14, 15 及 16 多面体的结构，[Laves 相，μ 相：hR39-W_6Fe_7；P 相：oP56-Mo-Cr-Ni 相(该相单胞有 56 个原子呈部分无序置换态，相应成分为 42at.% Mo 和 18at.%Cr)；R 相：hP159-Mo-Co-Cr 等，还包括许多具有巨型单胞的中间相如 Samson(1969)研究的 cF1124-Cu_4Cd_3, cF1192-$NaCd_2$, cF1832-Mg_2Al_3 型结构]。

(10) 具有超大配位多面体的结构[如 cP36-$BaHg_{11}$ 结构，Ba 原子有 20 个配位 Hg 原子，及配位数(CN)为 20, 22, 24 的 tI92-Ce_5Mg_{41}, tI48-$BaCd_{11}$, cF112-$NaZn_{13}$ 结构等]。

· p. 162 ·

Hyde 和 Andersson(1989)在其著作中大量地采用了几何方法提出并讨论了上千种无机化合物；他们明确指出不考虑无机结构和矿物质及无机结构和冶金结构(中间化合物，硼化物，碳化物等)间的人为区别。他们从少数几种基本结构起步，经对其某些部分作几何操作(基本上是对称操作)来产生复杂结构。这些"部分"或构件可以说是块(或簇团，三维约束)，杆(或柱，两维约束，第三维自由)，板(或板条、片、层、一维约束而其他两维无限)。

3.5.2 所选几种结构类型的表征

3.5.2.1 cI2-W, cP2-CsCl, cF16-$MnCu_2Al$, cF16-Li_3Bi, cP52-Cu_9Al_4, cI52-Cu_5Zn_8 型结构和马氏体

该节将介绍几种与简单体心立方有关的结构类型。一些结构的约化原子间距及相应等距离原子数如图 3-18 所示。

结构类型：cI2-W

体心立方，空间群 Im$\bar{3}$m, No. 229

原子位置：2W 在 a)0,0,0；1/2,1/2,1/2

配位表示符：$^3_\infty[W_{8/8}]$

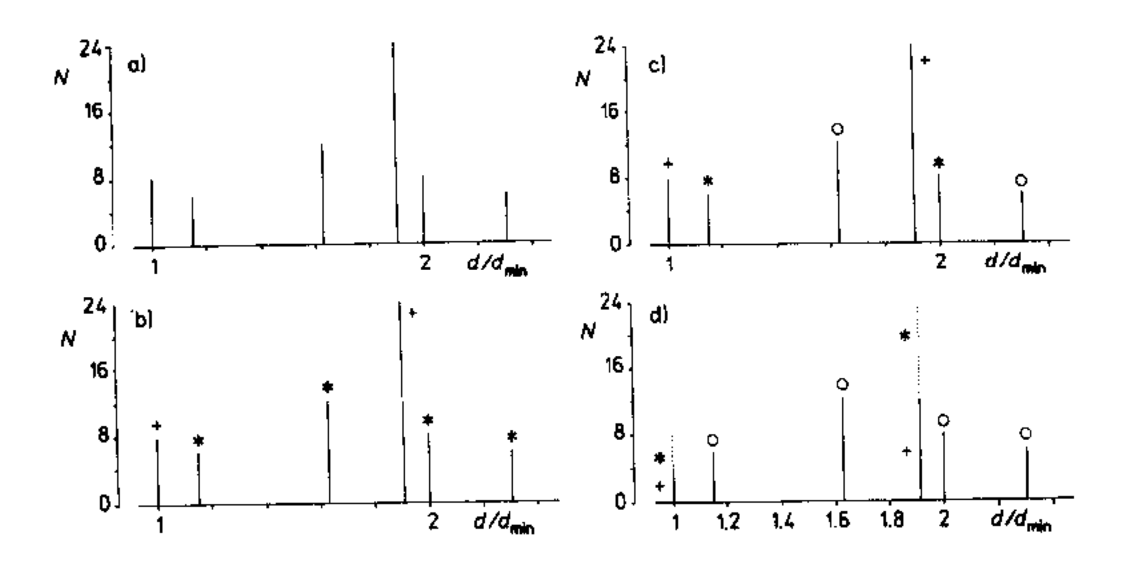


图 3-18　在一组密切相关的结构中，原子间距和配位的趋势。(a)cI2 W 型结构：W 的配位。(b) cP2-CsCl 型结构的 XY 化合物：(+)X-Y(或 Y-X)配位；(*)X-X(或 Y-Y)配位。(c)cF16-Mn-Cu_2Al 型结构；Al(或 Mn)的配位：(—)Al-Cu(或 Mn-Cu)配位；(*)Al-Mn(或 Mn-Al)配位；(°) Al-Al(或 Mn-Mn)配位。(d)cF16-$MnCu_2Al$ 型结构：Cu 的配位：(+)Cu-Mn；(*)Cu-Al；(°)Cu-Cu

原子层堆垛表示符：三角形网(T)：

$W_0^A W_{1/5}^B W_{1/3}^C W_{1/2}^A W_{2/3}^B W_{5/6}^C$

正方形网(S)：$W_0^1 W_{1/2}^4$

结构原型，W：a=316.5pm

• p. 163 •

与该结构相关的是 CsCl 型结构(W 类结构的原子有序替代产物)和 $MnCu_2Al$ 型结构(CsCl 型的"有序"超结构)：见图 3-19a 和 3-19b，并注意典型的 8(立方)配位特征。

具有 W 类结构的一元系有：Li，Na，K，Rb，Ba，Eu，Fe，Cr，Mo，V，Ta，W 等(唯一的或室温稳定结构)，Be，Ca，Sr 几种稀土元素和 Th 等(高温结构形式)。

如果两个(或三个)原子组元可以自由占据两个等同阵点，则许多二元(或三元)相也具有该结构。典型的例子有 βCu-Zn 相(Cu 和 Zn 以 50%的几率平均占据等同的 0,0,0;

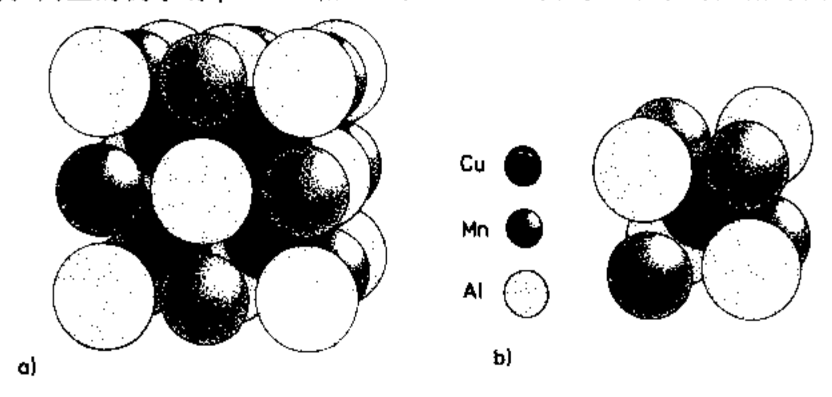


图 3-19　cF16$AlCu_2Mn$ 型结构。(a)单胞，(b)小立方体相应于原单胞的 1/8，如果顶角原子同类，就蜕化为 CsCl 结构

1/2,1/2,1/2 位置)和成分约为 Cu_3Al 的 βCu-Al 相(Cu 以 75%,Al 以 25%的几率平均占有两个晶体阵点)。该类的许多相可以归属于“Hume-Rothery”相(见 3.3.4 节)。Villars-Calvert 编录的 240 种相(占总相数的 1.5%,列第 15 位)也可列入此类结构之中。

结构类型:cP2-CsCl

立方,空间群 $Pm\bar{3}m$,No. 221

原子位置:1 Cs 在 a)0,0,0,0;1 Cl 在 b)1/2,1/2,1/2

配位表达式:$^{3}_{\infty}[CsCl]_{8/8}$或$^{3}_{\infty}[CsCl]_{8cb/8cb}$(离子表示法)

$^{333}_{\infty}[X_{6/6}][Y_{6/6}]_{8/8}$或$^{333}_{\infty}[X_{60/60}][Y_{60/60}]_{8cb/8cb}$(金属表示法)

原子层堆垛符号:三角形网(T):$Cs_0^A Cl_{1/6}^B Cs_{1/3}^C Cl_{1/2}^A Cs_{2/3}^B Cl_{5/6}^C$

正方形网(S):$Cs_0^1 Cl_{1/2}^4$

结构原型 CsCl:$a=411.3$pm。两原子组元明显有 8 原子配位,也见图 3-3。

图 3-18 给出了约化原子间距及等近邻原子数。该图中还给出了 CsCl 型结构的蜕化结构即 W 类结构(两个原子阵点是等同的)及其衍生(超结构)$MnCu_2Al$ 型结构的有关数据。

· p. 164 ·

在 Villars-Calvert 编录的相结构中,大约有 400 种化合物归属于该类型(约占总相数的 2.7%,占第 4 位);约有 300 种为二元相,其余为(部分无序的)三元相。在二元相中有 1∶1化合物,如碱土或稀土元素与 Mg,Zn,Cd,Hg(以及 In,Tl,Ag,Au)之间,Al 和 Ga 与 Fe 和 Pt 族金属之间的化合物。β′Cu-Zn 相(室温稳定)属于该结构类型;高温的无序状态为 cI2-W 型结构。

结构类型:cF16-$MnCu_2Al$

面心立方,空间群,$Fm\bar{3}m$,No. 225

原子位置:

4Al 在 a)0,0,0;1/2,1/2,0;1/2,0,1/2;0,1/2,1/2

4Mn 在 b)1/2,1/2,1/2;0,0,1/2;0,1/2,0;1/2,0,0

8Cu 在 c)1/4,1/4,1/4;3/4,3/4,1/4;3/4,1/4,3/4;1/4,3/4,3/4;3/4,3/4,3/4;1/4,1/4,3/4;3/4,1/4,1/4;1/4,3/4,1/4

配位表示符:$^{3}_{\infty}[AlCu_{8/4}Mn_{6/6}]$

原子层堆垛表示符:

三角形网(T):$Al_0^A Cu_{1/12}^B Mn_{1/6}^C Cu_{1/4}^A Al_{1/3}^B Cu_{5/12}^C Mn_{1/2}^A Cu_{7/12}^B Al_{2/3}^C Cu_{3/4}^A Mn_{5/6}^B Cu_{11/12}^C$

正方形网(S):$Al_0^1 Al_0^4 Mn_0^5 Cu_{1/4}^6 Cu_{1/4}^7 Mn_{1/2}^1 Mn_{1/2}^4 Al_{1/2}^5 Cu_{3/4}^6 Cu_{3/4}^7$

结构原型:$MnCu_2Al$,$a=596.8$pm

图 3-19 将该结构与 CsCl 类结构加以对比。很明显,如果 a)和 b)两种阵点被同种原子所占据 ,其单胞将蜕化为 8 个等同的(CsCl 型)单胞。相反,如果 b)和 c)阵点为同种原子所占据,便可得到另一种有序结构:Li_3Bi 型(或 BiF_3 型)。

Villars-Calvort 将 $MnCu_2Al$ 和 Li_3Bi 型结构相编列在一起(也见 3.3.5.1 节),共约 200 种(占总数的≈1.2%,列第 17 位)。

属该类结构的三元相有一些 $Me'Me''Me_2'''$ 相(Me'=Al,Ga,Ge,Sn;Me''=Ti,Zr,Hf,V,Nb,Mn 等;Me'''=Co,Ni,Cu,Au 等)。结晶为 $MnCu_2Al$ 型结构的化合物(尤其是磁性化合物)被称为 Heusler 相。在 Al-Cu-Mn 系特例中,该相是铁磁性的并在 400℃以上是稳定的,但也可快淬保留至室温。它的所有磁矩被认为是源于 d 轨道未满(5 个电子)的 Mn 的自旋磁矩。Heusler 相的磁矩极大地依赖于原子的有序化程度。

结构类型:cF16-Li_3Bi

面心立方:空间群 $Fm\bar{3}m$,No. 225

原子位置:

4 Bi 在 a)0,0,0;1/2,1/2,0;1/2,0,1/2;0,1/2,1/2

4 Li 在 b)1/2,1/2,1/2;0,0,1/2;0,1/2,0;1/2,0,0

8 Li 在 c)1/4,1/4,1/4;3/4,3/4,1/4;3/4,1/4,3/4;1/4,3/4,3/4;3/4,3/4,3/4;1/4,1/4,3/4;3/4,1/4,1/4;1/4,3/4,1/4

配位表示符:$^{3}_{\infty}[BiLi_{8/4}Li_{6/6}]$(离子表示法)。

原子层堆垛表示符:

三角形网(T):$Bi^A_0Li^B_{1/12}Li^C_{1/6}Li^A_{1/4}Bi^B_{1/3}Li^C_{5/12}Li^A_{1/2}Li^B_{7/12}Bi^C_{2/3}Li^A_{3/4}Li^B_{5/6}Li^C_{11/12}$

正方形网(S):$Bi^1_0Bi^4_0Li^5_0Li^6_{1/4}Li^7_{1/4}Li^1_{1/2}Li^4_{1/2}Bi^5_{1/2}Li^6_{3/4}Li^7_{3/4}$.

结构原型:Li_3Bi,a=672.2pm

可将这些参数与前述 $MnCu_2Al$ 型结构的有关数据加以比较。

• p. 165 •

该结构也可以认为源于 Li 原子填充立方密排(Bi)原子排列中的所有四面体和八面体间隙。

b. c. c. 衍生结构

b. c. c. 衍生结构一族包括其它几种结构类型。

由 b. c. c. 衍生的一种重要的缺位超结构是 cP52-Cu_9Al_4(具有该结构的固溶体有 Ag_9In_4,Au_9In_4,Pd_8Cd_{43},Co_5Zn_{21},Cu_9Ga_4,$Li_{10}Pb_3$ 等)。这种大单胞(对 Cu_9Al_4 而言,a=870.4pm)是由含两个空位阵点的 27 个 CsCl 型伪单胞组合而成的。空位所在亚点阵位置是 $Al_{16}Cu_{10}$□和 Cu_{26}□。

γ—黄铜 cI52-Cu_5Zn_8 型结构可相应地看作是 W—类结构的含缺位畸变超结构,由 27 个伪单胞堆垛而成并含两个空位位置(超结构胞的体心及顶角位置)。但该类结构中原子与其理想位置明显偏离。该结构也可认为是由相互穿插的畸变二十面体(每个原子有 12 个相邻原子)所构成。类似的情况还有 cP52-Cu_9Al_4 型结构。(Ag_5Cd_8,Li_7Ag_3,Ag_5Zn_8,V_5Al_8,Au_5Cd_8,Au_5Hg_8,Fe_3Zn_{10},$NiGa_4$,V_6Ga_5,Ni_2Zn_{11}等结晶为 cI52-Cu_5Zn_8 型结构)。

马氏体:马氏体可看作是 Fe 的体心单胞的四方畸变结构(与 cI2-W 型 αFe 的 a=286.65pm 不同,在含 1 wt. %C 时,其 a=285pm,c=298pm)。碳随机地分布在坐标指数为 0,0,1/2 和 1/2,1/2,0 的八面体间隙内。一般碳对间隙的占有率只有百分之几。[若 100%被占有则形成 tI4-CoO 型结构,其 2Co 在 a)0,0,0;1/2,1/2,1/2;2O 在 b)0,0,1/2;1/2,1/2,0;空间群 I4/mmm,No. 139。]在马氏体单胞中 Fe 原子沿四重轴有一定错位,即

偏离单胞顶角及体心位置从而使含碳原子的八面体间隙扩大。

3.5.2.2 cF4-Cu，cP4-$AuCu_3$，tP2-AuCu（Ⅰ），oI40-AuCu（Ⅱ），tP4-Ti_3Cu 型结构；hP2-Mg，hP4-La 和 hR9-Sm 型结构；hP6-$CaCu_5$ 型结构

本节将讨论几种重要的元素的结构；尤其是简单的立方（cF4-Cu 型）和六方密排（hP2-Mg）结构。此外，还介绍由相同的单原子三角形网不同堆垛而形成的变体，以及一组 Cu 的衍生结构。

该结构对应的约化原子间距及等近邻原子数如图 3-20 和图 3-21 所示。

结构类型：cF4-Cu

面心立方，空间群 $Fm\bar{3}m$，No. 225

原子位置：4Cu 在 a)0,0,0;0,1/2,1/2;1/2,0,1/2;1/2,1/2,0

配位表示符：$^3_\infty[Cu_{12/12}]$

原子层堆垛符号：

三角形网（T）：$Cu_0^ACu_{1/3}^BCu_{2/3}^C$

正方形网（S）：$Cu_0^1Cu_0^4Cu_{1/2}^5$

结构原型：Cu，a=361.46pm

原子被密排堆垛为 ABC 顺序（见 3.3.5.2 节）。

· p. 166 ·

一些金属如 Al，Ag，Au，αCa，αCe，γCe，αCo，Cu，γFe，Ir，βLa，Pb. Pd，Pt，Rh，αSr，αTh

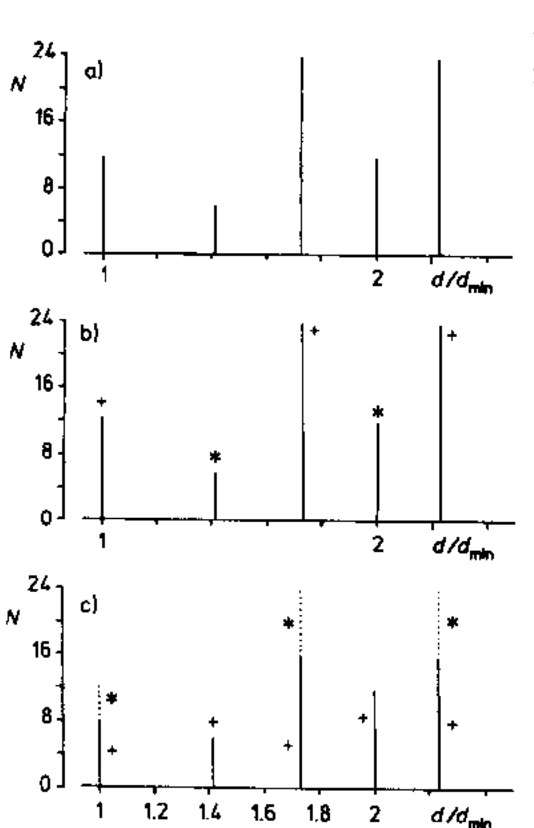
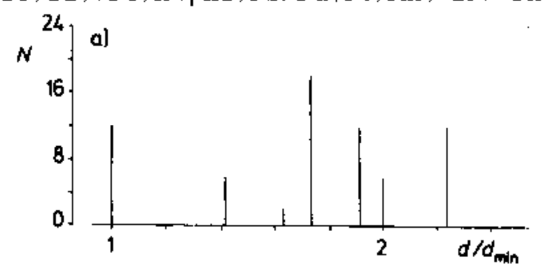


图 3-20 cF4-Cu 和 cP4AuCu 型结构的距离和配位（与图 3-13 和图 3-14 相比较）。(a)cF4-Cu 型结构。(b)cP4AuCu 型结构：Au 的配位：(+)Au-Cu；(*)Au-Au。(c)$AuCu_3$ 型结构：Cu 的配位：(+)Cu-Cu；(*)Cu-Au（加上 Cu-Cu）



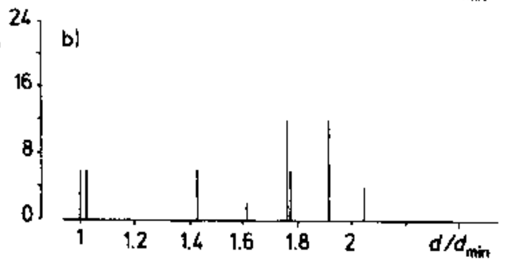


图 3-21 六角密排（Mg 型）结构的配位和距离。(a)理想结构，c/d=1.633（第一配位壳相应于具有等距离的 12 个原子。(b)Mg 型结构，c/a=1.579。第一近邻 12 个原子可分为 6+6 两组原子

和惰性气体 Ne,Ar,Kr,Xe 结晶为该型结构。具有该结构的二元(及多元)相也有报道(几种原子随机占有四个等同位置而形成的固溶体。)在 Cu 型结构中有序置换或有序添加原子可得到衍生结构。例如,有序置换(和/或扭曲)而产生的衍生结构 $AuCu_3$,Au-Cu,Ti_3Cu,这将在随后加以介绍。(有关 $AuCu_3$ 型和 Cu-$AuCu_3$ 型结构的内在联系详见 3.3.5.5 节。)

为了对 Cu 结构有序填充而产生的衍生结构作系统描述,可将密堆的等尺寸球体间的间隙(空洞)分为两种,如图 3-22。由球体之间所围成的最小间隙被标为 T。处在该间隙的原子有四个近邻原子,四个原子的中心为一规则四面体的顶点(四面体间隙)。而较大的间隙(八面体间隙)由六个球体所组成的八面体所包围。在无限多球体的密堆体中,四面体和八面体间隙数与球体数之比分别为 2 和 1。

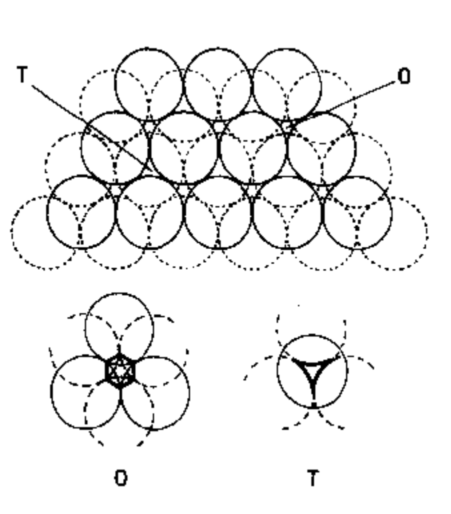


图 3-22 等球密排中的间隙:可清楚看出两个重叠三角形网中内的四面体间隙(T)和八面体间隙(O)

• p. 167 •

对 Cu 型结构(四个密堆球体坐标分别是 0,0,0;0,1/2,1/2;1/2,0,1/2;1/2,1/2,0)、四面体和八面体间隙的中心位置是:

四个八面体间隙在 1/2,1/2,1/2;1/2,0,0;0,1/2,0;0,0,1/2;

两套四个四面体间隙分别在:1/4,1/4,1/4;1/4,3/4,3/4;3/4,1/4,3/4;3/4,3/4,1/4;和 3/4,3/4,3/4;3/4,1/4,1/4;1/4,3/4,1/4;1/4,1/4,3/4.

因此,当立方结构中(除 0,0,0;0,1/2,1/2;1/2,0,1/2;1/2,1/2,0 之外)上述坐标中的一个(或多个)位置被占据时即形成了密排立方结构的填充衍生结构,如 NaCl,CaF_2,ZnS(闪锌矿),AgMgAs 和 Li_3Bi 型结构。但要强调的是,如果球体的半径是 1,那么能正好填充四面体和八面体间隙的小球体半径分别为 0.225…和 0.414…。如果某相可归于上述结构之一(NaCl,ZnS 等)但不满足尺寸条件,那么,最好是将其视为其它类型而非上述衍生结构。

其它简单密排结构即 Mg 型六方结构的情况与此相似。该类结构也有两种基本的衍生结构:占据八面体间隙形成的 NiAs 型和占据一组四面体间隙而形成的 ZnS(纤锌矿)型结构。

结构类型:cP4-$AuCu_3$

立方,空间群 $Pm\bar{3}m$,No. 221

原子位置:

1 Au 在 a)0,0,0

3 Cu 在 c)0,1/2,1/2;1/2,0,1/2;1/2,1/2,0

配位表示符:${}^{333}_{\infty}[Au_{6/6}][Cu_{8/8}]_{12/4}$

原子层堆垛符号:

三角形,Kagome 网(T,K):$Au_0^A Cu_0^\alpha Au_{1/3}^C Cu_{1/3}^\gamma Au_{2/3}^B Cu_{2/3}^\beta$

正方形网(S):$Au_0^1Cu_0^4Au_{1/2}^5$

结构原型:$AuCu_3$,a=374.84pm(详见 3.3.5.5 节)

该结构可看作是 cF4-Cu 型结构的(有序置换)衍生结构。

Masszlski(1989)曾对许多 XY_3 当量成分的有序层状(超)结构的特征进行了讨论,并对添加 Fe,Co,Ni,Cu 的 V(或 Ti)合金中层状结构堆垛顺序(相应于 cP4-$AuCu_3$,hP16-$Ti-Ni_3$,hP24-VCo_3,hR36-$BaPb_3$ 型结构)作了介绍;依据表征不同层间相互作用的一些参数,对不同堆垛顺序的相对稳定性进行了分析。

• p. 168 •

结构类型:tP2-AuCu(Ⅰ),oI40-AuCu(Ⅱ)

tP2-AuCu(Ⅰ)为四方结构,空间群 P4/mmm,No. 123

原子位置:

1 Au 在 a)0,0,0

1 Cu 在 b)1/2,1/2,1/2

原子堆垛表示符:正方形网(S);$Au_0^1Cu_{1/2}^4$

结构原型:AuCu(Ⅰ),a=280.4pm,c=367.3pm,c/a=1.310

其单胞可看作是 c 轴被明显拉长的变形 CsCl 类单胞,但是看作畸变的(有序置换)Cu 类单胞更好。图 3-16 中 tP2 单胞和两个 $a'=a\sqrt{2}$=396.6pm,$c'=c$=367.3pm 的 tP4 超单胞明显地表明了这一点。大单胞类似于稍被压缩(c'/a'=0.926)的 Cu 类单胞,其中侧面中心位置的原子已被有序地置换。

tP4 超(伪)单胞中原子位置坐标是:

Au 在 0,0,0,和 1/2,1/2,0,

Cu 在 1/2,0,1/2,和 0,1/2,1/2,

相应的正方形网堆垛顺序是 $Au_0^1Au_0^4Cu_{1/2}^5$.

在 3.4.2 节中所讨论的 AuCu(Ⅰ)长周期超结构将导致图 3-16b 所示的 AuCu(Ⅱ)的反相畴结构。

结构类型:tP4-Ti_3Cu

四方形,空间群 P4/mmm,No. 123.

原子位置:

1 Cu 在 a)0,0,0

1 Ti 在 c)1/2,1/2,0

2 Ti 在 e)0,1/2,1/2;1/2,0,1/2

配位表示符:$^{333}_{\infty}[Cu_{6/6}][Ti_{8/8}]_{12/4}$

原子层堆垛表示符:正方形网(S):$Cu_0^1Ti_0^4Ti_{1/2}^5$

结构原型:Ti_3Cu,a=415.8pm,c=359.4pm,c/a=0.864。该结构可看作是 $AuCu_3$ 类结构四方畸变的结果。

结构类型:hP2-Mg

六方,空间群 $P6_3/mmc$,No. 194

原子位置：2Mg 在 c)1/3,2/3,1/4;2/3,1/3,3/4

配位表示符：$^{3}_{\infty}$[$Mg_{(6+6)/(6+6)}$]和理想的：$^{3}_{\infty}$[$Mg_{12/12}$]

结构原型：Mg，a=320.89pm，c=521.01pm，c/a=1.624

图 3-21(a)给出了“理想的”六方密排结构(c/a=1.633)所对应的约化原子间距和等近邻原子数，相应有 12 个最近邻原子，而图 3-21(b)所示为一稍有畸变的单胞的参数。

原子的密堆顺序为 ABAB…(见 3.3.5.2 节)，相应原子层表示符(三角形网)为 $Mg^{B}_{0.25}Mg^{C}_{0.75}$。

具有该类结构的金属有：αBe，Cd，Co，αDy，Er，Ho，Lu，Mg，Os，Re，Ru，Tc，αY，Zn 等，还有一些二元(和复杂)相。它们一般是由不同原子随机占有两个等同位置而形成的固溶体。其它的密堆结构堆垛变体有 La 型及 Sm 型结构。其特征如下：

结构类型：hP4-La

六方，空间群 $P6_3/mmc$，No.194

原子位置：

· p.169 ·

2 La 在 a)0,0,0;0,0,1/2

2 La 在 c)1/3,2/3,1/4;2/3,1/3,3/4

结构原型：α-La，a=377.0pm，c=1215.9pm，c/a=3.225

原子层堆垛表示符：三角形(T)网：$La^{A}_{0}La^{B}_{0.25}La^{A}_{0.5}La^{C}_{0.75}$

结构类型：hR9-Sm

菱形，空间群 $R\bar{3}m$，No.166

原子位置：

3 Sm 在 a)0,0,0;2/3,1/3,1/3;1/3,2/3,2/3

6 Sm 在 c)0,0,z;0,0,$-z$;2/3,1/3,1/3+z;2/3,1/3,1/3$-z$;1/3,2/3,2/3+z;1/3,2/3,2/3$-z$

结构原型：α-Sm，a=362.90pm，c=2620.7pm，z=0.222

原子层堆垛表示符：

三角形(T)网：$Sm^{A}_{0}Sm^{C}_{0.11}Sm^{A}_{0.22}Sm^{C}_{0.33}Sm^{B}_{0.45}Sm^{C}_{0.55}Sm^{B}_{0.67}Sm^{A}_{0.78}Sm^{B}_{0.89}$。

La 和 Sm 型结构与 Mg 与 Cu 同族(见 3.4.3 节)。所有这些元素的密堆结构都是同类原子层板块(单原子三角形网)的堆垛变体。

结构类型：hP6-$CaCu_5$

以前曾用原子的 3^6 网的排列方便地对几种\结构进行了表征。作为复杂堆垛顺序的代表，hP6-$CaCu_5$ 型结构是由 3^6 网(和 6^3)与 3636(Kagome)原子网交替堆垛而产生的结构族中的一种。

hP6-$CaCu_5$ 为六方结构，空间群 P6/mmm，No.191，其中：

1 Ca 在 a)0,0,0

1 Cu 在 c)1/3,2/3,0;2/3,1/3,0

3 Cu 在 g)1/2,0,1/2;0,1/2,1/2;1/2,1/2,1/2

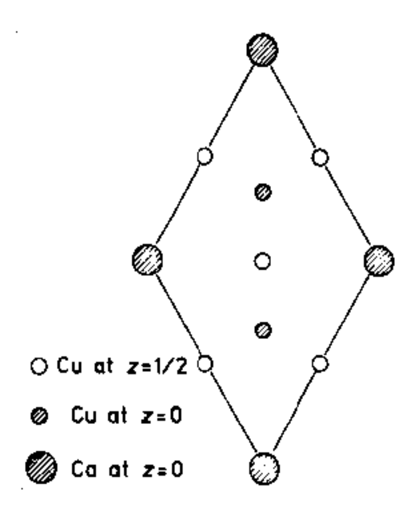


图 3-23 hP6-$CaCu_5$ 型单胞在 x,y 平面的投影

结构原型：

$a=509.2$pm，$c=408.6$pm，$c/a=0.802$

原子层堆垛表示符：三角形(T：A，B，C)，六角形(H：a，b，c)及 Kagome 网(K：α，β，γ)：$Ca_0^A Cu_0^a Cu_{0.5}^a$（见图 3-23）。

该结构中原子配位度很大：Ca 在渐进增加的原子间距上有 6Cu+12Cu+2Ca 原子所包围，Cu 原子有 12 个近邻原子(为非二十面体)。

已知具有该结构的有碱金属化合物 KAu_5，碱土金属化合物如 $LaCo_5$，$LaCu_5$，$LaNi_5$，LaPt5，$LaZn_5$ 及很好的永磁体 $SmCo_5$。属于具有该结构的三元相也有报道，相应于有序衍生结构 hP6-$CeCo_3B_2$ 型[1 Ce 在 a)，2B 在 c)，3Co 在 g)]和第三组元在二元 $CaCu_5$ 型相中的无序固溶体。

Pearson(1972)还提出有几种结构可以看作源自 $CaCu_5$ 型结构(如 tI26-$ThMn_{12}$型；hR57-Th_2Zn_{17}型；hP38-Th_2Ni_{17}型等)。

此外还应注意：$CaCu_5$ 结构的构成原则与 Laves 相有某些相似性(见 3.5.2.6 节)。

• p. 170 •

3.5.2.3 cF8-C(金刚石)，tI4-βSn，cF8-ZnS(闪锌矿)，tI16-$FeCuS_2$，hP4-C Lonsdaleite，hP4-ZnO(或 ZnS 纤锌矿)，oP16-$BeSiN_2$ 型结构和 SiC 族

本节将介绍一些典型的四方结构。图 3-24 给出了其最简单的两种相的约化原子间距及等近邻原子数。

结构类型：cF8-C(金刚石)

面心立方，空间群 Fd$\bar{3}$m，No. 227

原子位置：

8 C 在 a)0,0,0;0,1/2,1/2;1/2,0,1/2;1/2,1/2,0;1/4,1/4,1/4;1/4,3/4,3/4;3/4,1/4,3/4;3/4,3/4,1/4

配位表示符：$^{3}_{\infty}[C_{4/4}]$

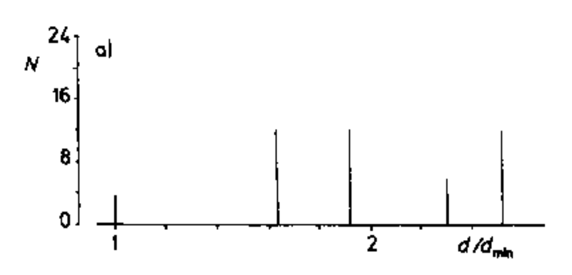
原子层堆垛表示符：

三角形网(T)：$C_0^A C_{1/4}^A C_{1/3}^B C_{7/12}^B C_{2/3}^C C_{11/12}^C$

正方形网(S)：$C_0^1 C_0^4 C_{1/4}^6 C_{1/2}^5 C_{3/4}^7$

结构原型：C 金刚石，$a=356.69$pm

金刚石结构呈三维金刚石网络状，其中每一原子被包围在 4 个近邻原子组成的四面体中。单胞中的 8 个原子构成两个相互交插的面心立方网络。如果两种网络被不同的原子所占据，则得到了衍生 cF8-ZnS(闪锌矿)型结构。更进一步的衍生结构即是 tI16-$FeCuS_2$ 型结构(见图 3-25)。这些是 Parthe(1963,1991)所提到的"四方"结构族中的所有类型，并将在 3.6.2.1 节中作扼要介绍。



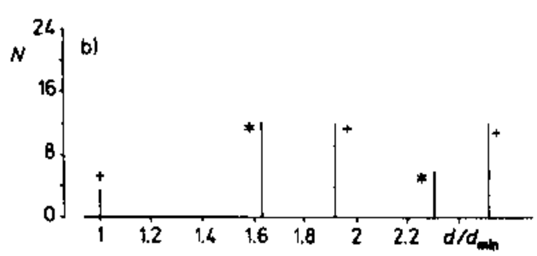


图 3-24 cF8-C 金刚石和 cF8-ZnS 闪锌矿型结构的配位和距离。(a)cF8-C 金刚石型结构，(b)cF8-ZnS 闪锌矿型结构 X－Y 化合物：(＋)X－Y(或 Y－X)配位；(*)X－X 或 Y－Y 配位

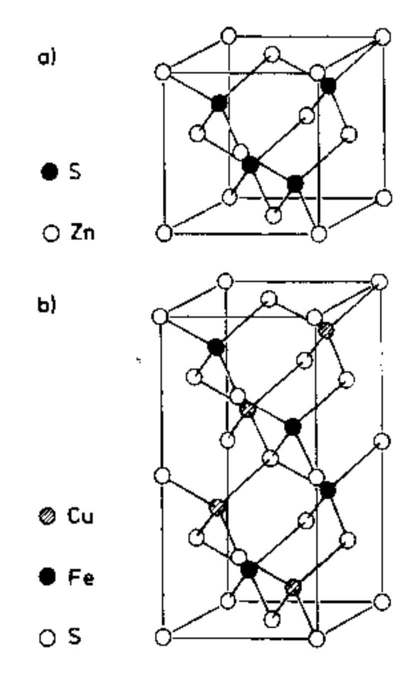


图 3-25 (a)cF8-ZnS(闪锌矿)和(b)tI16-$FeCuS_2$(黄铜矿)型结构

Si，Ge 和 α-Sn 具有金刚石结构，而 tI4-βSn 可看作是高度畸变的金刚石结构(a＝583.1pm，c＝318.1pm)(4Sn 在 a)0，0，0；0，1/2，1/4；1/2，1/2，1/2；1/2，0，3/4；空间群 $I4_1$/and，No. 141)。每个 Sn 有四个近邻原子和其它两个稍远的原子(及另外 4 个更远的原子)。β-Sn 的单胞如图 3-26。

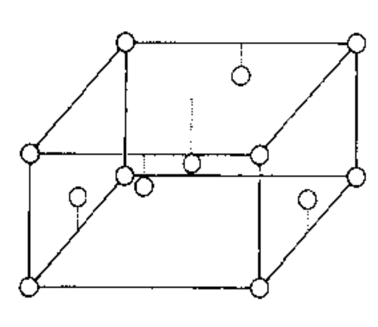
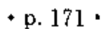


图 3-26 tP4-βSn 型结构


· p. 171 ·

结构类型：cF8-ZnS 闪锌矿和 hP4-ZnO(ZnS 纤锌矿)

——cF8-ZnS 闪锌矿

面心立方，空间群 $F\bar{4}3m$，No. 216.

原子位置：

4 Zn 在 a)0，0，0；0，1/2，1/2；1/2，0，1/2；1/2，1/2，0

4 S 在 c)1/4，1/4，1/4；1/4，3/4，3/4；3/4，1/4，3/4；3/4，3/4，1/4

配位表示符：

$^{3}_{\infty}[ZnS_{4/4}]$(离子或共价表征)。

$^{333}_{\infty}[Zn_{12/12}][S_{12/12}]_{4/4}$(金属表征)。

结构原型：ZnS 闪锌矿，a＝541.09pm

——hP4-ZnO 或 ZnS 纤锌矿

六方结构，$P6_3mc$，No186

原子位置：

2 Zn 在 b(1)1/3,2/3,z;2/3,1/3,1/2+z;($z=z_1$)

2 O 或 2 S 在 b(2)1/3,2/3,z;2/3,1/3,1/2+z;($z=z_2$)

配位表示符:$^3_\infty[ZnO_{4/4}]$

结构原型,ZnO:$a=325.0$pm,$c=520.7$pm,$c/a=1.602$;ZnS(纤锌矿):$a=382.25$pm,$c=626.1$pm,$c/a=1.638$. 两种不同原子对应于参数 z 不同的相似配位环境(相同的 Wyckoff 位置)。对 ZnO,$z_{Zn}=0$,$z_O=0.382$;而 ZnS 的 $z_{Zn}=0$,$z_s=0.371$.

具有立方 cF8-ZnS 闪锌矿结构的化合物有 AgSe、AlP,AlAs,AlSb,AsB,AsGa,AsIn,BeS,BeSe,BeTe,BePo,CdS,CdSe,CdTe,CdPo,HgS,HgSe,HgTe 等。

可以将闪锌矿结构看作是金刚石类结构的衍生结构,也可以将其看作是密排立方(cF4-Cu 类)结构中一组四面体间隙被填充而产生的衍生结构。(当两种原子直径比接近于 0.225 时,后一种理解更为有利,见 3.5.2.2 节讨论)。相似地,hP4-ZnO 结构可看作是密排六方结构(hP2-Mg 型),但其一组四面体间隙被填充而形成的衍生结构。与 ZnO 同结构的化合物有 AgI,BeO,CdS,CdSe,CuX(X=H,Cl,Br,I),MnX(X=S,Se,Te),MeN(Me=Al,Ga,In,Nb),ZnX(X=O,S,Se,Te).

为满足每个原子周围有四个严格等距离的近邻原子,单胞轴比应为理想值 1.633。实验数值在 1.59 到 1.66 范围。参数 z 的理想值(当另一个参数被平移至零点时)为 $z=3/8=0.3750$。

金刚石 C,闪锌矿和纤锌矿结构是"正常四面体结构"的典型例子(见 3.6.2.1 节)。

• p. 172 •

基于闪锌矿及纤锌矿的超结构和缺位超结构也有报道。例如,tI16-$FeCuS_2$(黄铜矿)型结构(四方,$a=525$pm,$c=1032$pm,$c/a=1.966$)即为闪锌矿的超结构,其中两种金属原子有序占位。该超结构相当于 C 轴方向两个闪锌矿单胞的迭加。$c/(2a)$比近似于 1。另一个例子是纤锌矿结构的类似超结构 oP16-$BeSiN_2$。

闪锌矿及纤锌矿的蜕化结构(比如 Zn 和 S 均被 C 所替代)相当于前面介绍的 cF8-金刚石结构和 hP4-六方金刚石结构(与立方宝石金刚石相比非常稀有)。

同时还应看到闪锌矿及纤锌矿型属同族结构类型(见 3.4.3 节)。两种结构的原子层堆垛表示符分别是(三角形网):闪锌矿:$Zn_0^AS_{1/4}^AZn_{1/3}^BS_{7/12}^BZn_{2/3}^CS_{11/12}^C$;纤锌矿:$Zn_0^BS_{0.38}^BZn_{1/2}^CS_{0.88}^C$。

闪锌矿(沿立方对角线方向)相同的"单元板块"("最小夹层")顺序为 ABC 的堆垛,每个"单元板块"由 Zn 和 S 原子的两个相互迭加的三角形网所组成。板块的"厚度"是沿迭加方向(立方单胞对角线:$a\sqrt{3}$)点阵周期的 1/4,即$(0.25\sqrt{3}\cdot 541)$pm=234pm。纤锌矿中"单元板块"堆垛顺序为 BC,"单元板块"同样由 Zn 和 S 原子的三角形网构成[其厚度$\approx 0.37\cdot c=(0.37\cdot 626.1)$pm=232pm]。

与上述单元板块相对应,两种结构的 Jagodzinxki-Wyckoff 表示符是:ZnS 闪锌矿:c;ZnS 纤锌矿:h。

在同族结构(等原子四面体结构)系列中有许多结构的堆垛周期很长。ZnS 的其他几种异构体即是如此。但异构体形式最多、单元板块数最多的化合物是一碳化硅。已知 SiC 有一立方结构及数十种菱形和六方异构体(常用 SiC 是以六层结构 h.c.c. 为主),所有异构体的 $a_{hex}\approx 308$pm,而所有六方(或等同的)单胞的 c_{hex}是 252pm 的数倍,从 505pm 到

150000pm 以上(多于 600 个 Si-C 单元板块的规则排列)。

3.5.2.4　cF8-NaCl,cF12-CaF_2 和 cF12-AgMgAs 型结构

本节将介绍 NaCl 型,CaF_2 型(及相关的 AgMgAs 型)结构,NaCl 和 CaF_2 结构的约化原子间距及等近邻原子数如图 3-27。

结构类型:cF8-NaCl

面心立方,空间群 Fm $\bar{3}$m,No. 225

原子位置:

4 Na 在 a)0,0,0;0,1/2,1/2;1/2,0,1/2;1/2,1/2,0

4 Cl 在 b)1/2,1/2,1/2;1/2,0,0;0,1/2,0;0,0,1/2

配位表示符:$^{333}_{\infty}[Na_{12/12}][Cl_{12/12}]_{6/6}$

原子层堆垛表示符:

三角形(T)网:$Na_0^A Cl_{1/6}^C Na_{1/3}^B Cl_{1/2}^A Na_{2/3}^C Cl_{5/6}^B$

正方形(S)网:$Na_0^1 Na_0^4 Cl_0^5 Cl_{1/2}^1 Cl_{1/2}^4 Na_{1/2}^5$

结构原型:NaCl,a=564.0pm

• p. 173 •

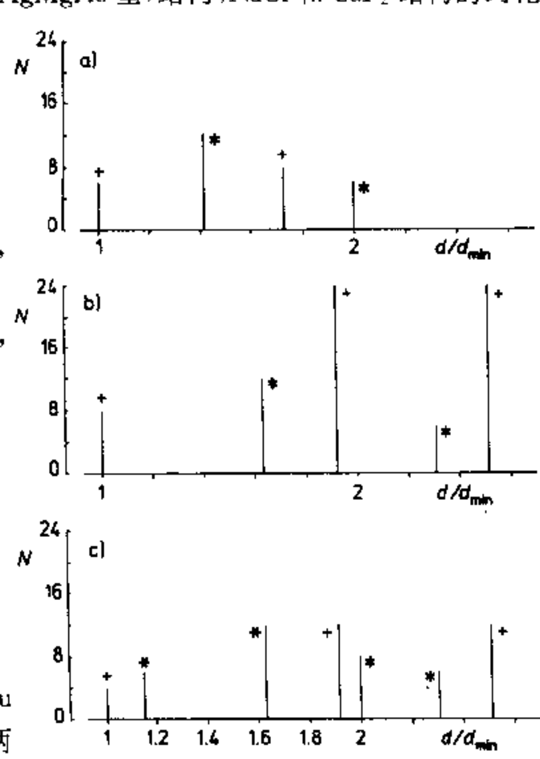


图 3-27　cF8-NaCl 和 cF12-CaF_2 型结构中的配位和距离。(a)cF8-NaCl 型结构 XY 化合物:(+)X-Y(或 Y-X)配位;(*)X-X(或 Y-Y 配位。(b)cF12-CaF_2 型结构:Ca 的配位:(*)Ca-Ca;(+)Ca-F;(c)CaF_2 型结构:F 的配位:(*)F-F;(+)F-Ca

该结构可看作是密排立方结构(cF4-Cu 型)的衍生结构,其八面体间隙被占据。当两组元的原子半径之比接近于 0.414(八面体间隙)时,上述选择尤其方便。许多间隙化合物即属此类,它们是原子半径较大的过渡族金属与半径较小的非金属元素(H,B,C,N,O)而形成的化合物。Hagg(1931)对这类化合物研究较多。

结构类型:cF12-CaF_2

面心立方,空间群 Fm $\bar{3}$m,No. 225

原子位置:

4 Ca 在 a)0,0,0;0,1/2,1/2;1/2,0,1/2;1/2,1/2,0

8 F 在 c)1/4,1/4,1/4;1/4,1/4,3/4;1/4,3/4,3/4;1/4,3/4,1/4;3/4,1/4,3/4;3/4,1/4,1/4;3/4,3/4,1/4;3/4,3/4,3/4

配位表示符:$^{333}_{\infty}[Ca_{12/12}][F_{6/6}]_{8/4}$

原子层堆垛表示符:

三角形网(T):

$Ca_0^A F_{1/12}^B F_{1/4}^A Ca_{1/3}^B F_{5/12}^C F_{7/12}^B Ca_{2/3}^C F_{3/4}^A F_{11/12}^C$

正方形网(S):$Ca_0^1 Ca_0^4 F_{1/4}^6 F_{1/4}^7 Ca_{1/2}^5 F_{3/4}^6 F_{3/4}^7$

结构原型：CaF_2，$a=546.2$pm

如在讨论立方密排结构(cF4-Cu 型)时所指出的：该结构可看作是 Cu-型结构中两套四面体间隙被填充而产生的衍生结构(尤其是当有合适的原子半径比时)。

几种有一定离子特征的化合物如 CeO_2，UO_2，ThO_2，等属于该结构类型。

还有一些 Me_2X 化合物，Me＝Li，Na，K；X＝O，S，Se，Te，Po，也具有这种结构；但正负离子的位置被对换了(Me 在 c)，X 在 a)，有时这些化合物被称为 CaF_2-反型结构。具有该结构的典型相(金属性较强)有 $AuAl_2$，$PtAl_2$，Mg_2Pb，Mg_2Sn，Mg_2Ge，Mg_2Si。

该结构的三元有序衍生变体是 cF12-AgMgAs 型结构。

结构类型：cF12-AgMgAs

面心立方，空间群 $F\bar{4}3m$，No. 216

原子位置：

4 As 在 a)0，0，0；0，1/2，1/2；1/2，0，1/2；1/2，1/2，0

4 Ag 在 c)1/4，1/4，1/4；1/4，3/4，3/4；3/4，1/4，3/4；3/4，3/4，1/4

4 Mg 在 d)3/4，3/4，3/4；3/4，1/4，1/4；1/4，3/4，1/4；1/4，1/4，3/4

· p. 174 ·

原子层堆垛表示符：

三角形(T)网：$As_0^A Mg_{1/12}^B Ag_{1/4}^A As_{1/3}^B Mg_{5/12}^C Ag_{7/12}^B As_{2/3}^C Mg_{3/4}^A Ag_{11/12}^C$

正方形(S)网：$As_0^1 As_0^4 Ag_{1/4}^6 Mg_{1/4}^7 As_{1/2}^5 Mg_{3/4}^6 Ag_{3/4}^7$

结构原型：AgMgAs，$a=625.3$pm

在对 MeTX 三元系合金(Me＝Th，U，稀土金属等，T＝过渡族金属，X＝IV，V 主族元素)的系统研究中，发现数十种相具有此类结构。但也有其它结构类型常被发现。hP6-$CaIn_2$ 型及其衍生结构通常是比较稳定的相。有关两种结构的相对稳定(尤其是金属原子尺寸的影响)，Dwight(1974)，Marszza(1980，1988)，Wenski 和 Mewis(1986)等都作了讨论。

3.5.2.5 hP4-NiAs，hP3-CdI_2，hP6-Ni_2In，oP12-Co_2Si，oP12-TiNiSi 型；hP2-WC，hP3-AlB_2，hP3-ωCr-Ti，hP6-$CaIn_2$，hP9-Fe_2P 型 和 tI8-NbAs，tI8-$AgTlTe_2$，tI10-$BaAl_4$($ThCr_2Si_2$)型结构

本节将讨论许多有重要内在联系的结构。第一组的代表结构是 hP3-CdI_2，hP4-NiAs 和 hP6-Ni_2In 型。3.4.1 节已对这些结构的内在联系作了解释。我们还可由其特征三角形网堆垛顺序作进一步对比：

hP3-CdI_2　$Cd_0^A I_{1/4}^B I_{3/4}^C$

hP4-NiAs　$Ni_0^A As_{1/4}^B Ni_{1/2}^A As_{3/4}^C$

hP6-Ni_2In　$Ni_0^A Ni_{1/4}^C In_{1/4}^B Ni_{1/2}^A Ni_{3/4}^B In_{3/4}^C$

很显然，NiAs 型较 CdI_2 型结构是在 0.5 处插入一新的原子层，从 NiAs 到 Ni_2In 是在 1/4 和 3/4 处有序地加入原子。

结构类型：hP4-NiAs

六方结构，空间群 $P6_3/mmc$，No. 194
原子位置：
2 Ni 在 a)0，0，0；0，0，1/2
2 As 在 c)1/3，2/3，1/4；2/3，1/3，3/4
配位表示符：$^{13}_{\infty}[Ni_{2/2}]As_{6/6}$
结构原型，NiAs，$a=361.9$pm，$c=503.4$pm，$c/a=1.391$

如 Hyde 和 Andersson(1989)所指出的，上述数据代表的是稍微理想化的结构的平均值，与某些化合物的高温稳定结构相对应。在室温的实际结构中，Ni 和 As 原子相对其理想平均位置均有很少量的偏离。因此，相应结构最好表示为：
2 Ni 在 a)0，0，z；0，0，1/2+z，($z=0$)
2 As 在 b)1/3，2/3，z；2/3，1/3，1/2+z，($z\approx 1/4$)
相应空间群为 $P6_3mc$，No. 186

原子对标准位置的少量(也许是相关的)偏离产生了几种调幅结构(见 3.4.4 节)。

结构类型：hP3-CdI_2

六方结构，空间群 $P\bar{3}m1$，No. 164
原子位置：
1 Cd 在 a)0，0，0
2 I 在 d)1/3，2/3，z；2/3，1/3，$-z$
配位表示符：$^{2}_{\infty}[CdI_{6/3}]$
结构原型：CdI_2，$a=424.4$pm，$c=685.9$pm，$c/a=1.616$，$z=0.249$
• p. 175 •

属于该结构的典型相有 $CoTe_2$，HfS_2，PtS_2 等以及 Ti_2O(由于单胞中金属/非金属位置的对换，可将其看作是一种 CdI_2-反型结构)。

结构类型：hP6-Ni_2In

六方结构，空间群 $P6_3/mmc$，No. 194.
原子位置：
2 Ni 在 a)0，0，0；0，0，1/2
2 In 在 c)1/3，2/3，1/4；2/3，1/3，3/4
2 Ni 在 d)1/3，2/3，3/4；2/3，1/3，1/4
配位表示符：$^{3}_{\infty}[InNi_{6/6}Ni_{5/5}]$
结构原型：$a=417.9$pm，$c=513.1$pm，$c/a=1.228$

属于该结构的典型相有 Zr_2Al，Co_2Ge，La_2In，Mn_2Sn，Ti_2Sn 和几种三元相如 BaAgAs，CaCuAs，CoFeSn，LaCuSi，VFeSb，KZnSb 等。

Ni_2In 结构的一种畸变变体是 Co_2Si(或 $PbCl_2$)类 oP12—正交结构：$^{3}_{\infty}[SiCo_{6/5}Co_{4/5}]$，即围绕 Si 原子的全部 10 个配位 Co 原子中，对每个 Si 原子而言有 6/5+4/5=10/5=2 个 Co 原子。该型结构的三元衍生物是 oP12-TiNiSi 型结构(所谓的 E 相的异构体)。

结构类型：oP12-Co_2Si($PbCl_2$)和 oP12-TiNiSi

正交,空间群 Pnma,No. 62

这类结构中,原子分布在对应于同一种 Wyckoff 位置(Wyckoff 阵点 c)的三组位置上(显然有不同的 x 和 z 自由参数)。

原子位置:	在 Co_2Si 中	在 TiNiSi 中
c(1)x,1/4,z;	4Co	4Ti
1/2−x,3/4,1/2+z;		
−x,3/4,−z;		
1/2+x,1/4,1/2−z;		
c(2)x,1/4,z;	4Co	4Ni
1/2−x,3/4,1/2+z;		
−x,3/4,−z;		
1/2+x,1/4,1/2−z;		
c(3)x,1/4,z;	4Si	4Si
1/2−x,3/4,1/2−z;		
−x,3/4,−z;		
1/2+x,1/4,1/2−z;		

结构原型:

Co_2Si:a=491.8pm,b=373.8pm,c=710.9pm,a/c=0.692;

$x_{c(1)}=0.038, z_{c(1)}=0.218; x_{c(2)}=0.174, z_{c(2)}=0.562; x_{c(3)}=0.702, z_{c(3)}=0.611.$

TiNiSi:a=614.84pm,b=366.98pm,c=701.73pm,a/c=0.876;

$x_{c(1)}=0.021, z_{c(1)}=0.1803; x_{c(2)}=0.1420, z_{c(2)}=0.5609; x_{c(3)}=0.7651, z_{c(3)}=0.6229.$

属于 Co_2Si 型结构(也称 $PbCl_2$ 型)的相因其轴比 a/c 不同可分为两组,其中一组 a/c 取 0.67−0.73(如 Co_2Si,$PdAl_2$,$ZrAl_2$,Rh_2Ge,Pd_2Sn,Rh_2Sn 等),另一组为 0.83−0.88 [如 $PbCl_2$,BaH_2(h),Ca_2Si,Ca_2P,$GdSe_2$,ThS_2,TiNiSi 等](Pearson,1972)。

TiNiSi 型三元变体也叫作 E—相。许多分子式为 MeTX 的三元化合物具有该结构(Me=稀土元素,Ti,Hf,V 等,T=Mn,Fe,Pt 族过渡族元素,X=Si,Ge,Sn,P 等)。

本节还要讨论的其它相关结构有:hP2-WC,hP3-AlB_2,hP6-$CaIn_2$ 和 hP9-Fe_2P 型,以及相应的 tI8-NbAs,tI8-$AgTlTe_2$,tI10-$BaAl_4$(和 tI10-$ThCr_2Si_2$)型。

结构类型:hP2-WC

六方结构,空间群 P$\bar{6}$m2,No. 187

原子位置:

· p. 176 ·

1 W 在 a)0,0,0

1 C 在 d)1/3,2/3,1/2

结构原型:a=290.63pm,c=283.67pm,c/a=0.976

该结构的轴比 c/a 近似于 1,是典型的由非金属原子与金属原子半径之比小于约0.59时所形成的 Hagg 间隙相,其构成可看作是三维方向垛排的 W 原子的三棱柱阵列(所有面均相邻接);而 C 原子占据每隔一个的三棱柱中心。

结构类型：hP3-AlB_2

六方结构，空间群 P6/mmm，No. 191

原子位置：

1 Al 在 a)0,0,0

2 B 在 d)1/3,2/3,1/2;2/3,1/3,1/2

配位表示符：$^{323}_{\infty}[Al_{6/6}][B_{3/3}]_{12/6}$

结构原型：$a=300.6$pm，$c=325.2$pm，$c/a=1.082$

该结构是一种满充填的WC 型结构：B 原子占据所有 Al 三棱柱的中心并构成六方形网。

上述两种结构的原子层堆垛表示符为：

WC 型：三角形(T)网：$W_0^A C_{1/2}^B$

AlB_2 型：三角，六方形网(T，H)：$Al_0^A B_{1/2}^B$

如 AlB_2 类相的结构特征所表明的，中心占据有 B 原子的金属原子三棱柱是简单和复杂金属硼化物结构中的主导结构单元。Rogl(1985，1991)在对硼化物的晶体化学作系统讨论时曾将这种基本单元作为这些物质的分类基准。

结构类型：hP3-ωCr-Ti

ω 相是在 Ti(或 Zr 或 Hf)—过渡族金属系中普通存在的亚稳相，可近似看作 AlB_2 的同族结构。(但其单胞轴比不是接近于 1，而是很小，约 0.62)。组元在结构中的分布是随机的。三分之一的原子分布在 $z=0$ 的三角形网而构成三棱柱；其余 2/3 的原子处在棱柱中心附近(交替地偏上或偏下)并于 $z\approx1/2$ 构成无规则 6^3 网。(空间群为 P $\bar{3}$m1)

结构类型：hP6-$CaIn_2$

六方结构，空间群 $P6_3$/mmc，No. 194

原子位置：

2 Ca 在 a)0,0,1/4;0,0,3/4

4 In 在 f)1/3,2/3,z;2/3,1/3,$z+1/2$;2/3,1/3,$-z$;1/3,2/3,$-z+1/2$

原子层堆垛表示符，三角形网(T)：$In_{1/20}^B Ca_{1/4}^A In_{9/20}^B In_{11/20}^C Ca_{3/4}^A In_{19/20}^C$

结构原型，$a=489.5$pm，$c=775.0$pm，$c/a=1.583$和 $z=0.455$.

该结构可认为是 AlB_2 型的畸变结构(衍生形式)。In 原子处在 Ca 原子构成的三棱柱中心交替地稍上或稍下地偏离中心的位置。

图 3-28 给出 NiAs 和 $CaIn_2$ 结构中等近邻原子数及约化原子间距。

结构类型：hP9-Fe_2P

六方结构，空间群 P $\bar{6}$2m，No. 189

原子位置：

1 P 在 b)0,0,1/2

2 P 在 c)1/3,2/3,0;2/3,1/3,0

2 Fe 在 f)x,0,0;0,x,0;$-x$,$-x$,0

3 Fe 在 g)x,0,1/2;0,x,1/2;$-x$,$-x$,1/2

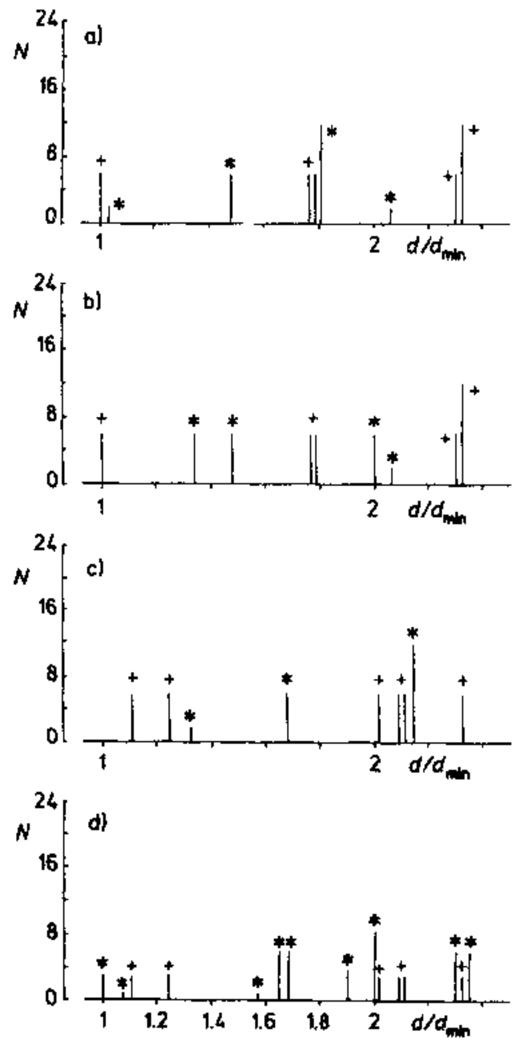


图 3-28 hP4-NiAs 和 hP3-CaIn₂ 型结构中的距离和配位。(a)hP4-NiAs 型结构：Ni 的配位：(+)Ni—As；(*)Ni—Ni。(b)hp4—NiAs 型结构：As 的配位：(+)As—Ni；(*)As—As。(c)hP6—CaIn₂ 型结构：Ca 的配位：(+)Ca—In；(*)Ca—Ca。(d)hP6—CaIn₂ 型结构：In 的配位：(+)In—Ca；(*)In—In

结构原型：$a=586.5$pm，$c=345.6$pm，$c/a=0.589$，$x(f)=0.256$，$x(g)=0.594$

Fe_2P 型结构中有 4 种不同的等效点。P 和 Fe 原子(据报道)可分布在不同的位置。现已知有多种该结构的二元化合物。若不同的组元分布在该结构的不同位置上将形成三元(或更复杂的)相。

该结构可看作是相邻接的 Fe 原子三棱柱所组成的较复杂结构。几种有序三元相具有与 Fe_2P 型相关的结构。

结构类型：tI8-NbAs，tI8-$AgTlTe_2$ 和 tI10-$BaAl_4$($ThCr_2Si_2$)

这三种结构类型 tI8-NbAs，tI8-$AgTlTe_2$ 和 tI10-$BaAl_4$(及其有序三元变体 tI10-$ThCr_2Si_2$)同属一组有内在联系的结构。它们的结构单元都是(金属原子的)三棱柱，而(非金属)原子占据菱柱的中心(Pearson，1972)。棱柱平行于四方形单胞的基面。

hP2-WC 型结构即具有上述特征(由 C 原子交替占据中心的三棱柱阵列)。(但在 hP2-WC 结构中棱柱轴向平行于六方单胞的 c 方向。)

这些结构也可简便地由 4^4 原子层堆垛网来表征；相应 8 层堆垛的正方形网可表示为

tI8-NbAs：

$Nb^1_0As^2_{0.17}Nb^3_{0.25}As^1_{0.42}Nb^4_{0.5}As^3_{0.67}Nb^2_{0.75}As^4_{0.92}$

tI8-$AgTlTe_2$：

$Tl^1_0Te^4_{0.13}Ag^3_{0.25}Te^1_{0.37}Tl^4_{0.5}Te^1_{0.63}Ag^2_{0.75}Te^4_{0.87}$

tI10-$ThCr_2Si_2$：

$Th^1_0Si^4_{0.13}Cr^5_{0.25}Si^1_{0.38}Th^4_{0.5}Si^1_{0.63}Cr^5_{0.75}Si^4_{0.88}$

结构类型：tI8-NbAs

体心四方，空间群 $I4_1md$，No. 109

4 Nb 在 a(1)：0，0，z；0，1/2，1/4+z；1/2，1/2，1/2+z；1/2，0，3/4+z

4 As 在 a(2)：0，0，z；0，1/2，1/4+z；1/2，1/2，1/2+z；1/2，0，3/4+z

结构原型(NbAs)，$a=345.2$pm，$c=1168$pm，$c/a=3.384$，z(Nb)=0，z(As)=0.416

结构类型：tI8-$AgTlTe_2$

体心四方，空间群 I $\bar{4}$m2，No. 119

2 Tl 在 a)：0,0,0；1/2,1/2,1/2

2 Ag 在 c)：0,1/2,1/4；1/2,0,3/4

4 Tl 在 e)：0,0,z；0,0,$-z$；1/2,1/2,1/2+z；1/2,1/2,1/2$-z$

结构原型，a=392pm，c=1522pm，c/a=3.883 和 z(Te)=0.369

结构类型：tI10 $BaAl_4$ 和 tI10-$ThCr_2Si_2$

$ThCr_2Si_2$ 是 $BaAl_4$ 型结构的三元有序变体。这两种结构可以用 I4/mmm(No. 139)空间群中如下所列的相同原子占位来表示。

		$BaAl_4$	$ThCr_2Si_2$
a)	0,0,0； 1/2,1/2,1/2	2 Ba	2 Th
d)	0,1/2,1/4； 1/2,0,1/4； 1/2,0,3/4； 0,1/2,3/4	4 Al	4 Cr
e)	0,0,z；0,0,$-z$； 1/2,1/2,1/2+z； 1/2,1/2,1/2$-z$	4 Al	4 Si

结构原型：

$BaAl_4$，a=453.9pm，c=1116.0pm，c/a=2.459，z=0.38

$ThCr_2Si_2$：a=404.3pm，c=1057.7pm，c/a=2.616，z=0.37$_5$。单胞如图 3-29 所示。

三元 $ThCr_2Si_2$ 结构的等距近邻原子数

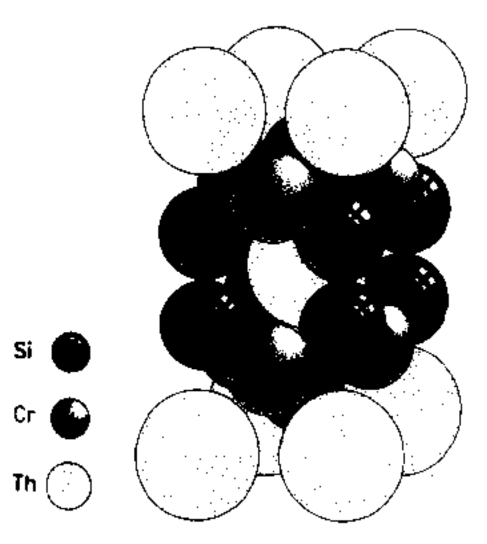
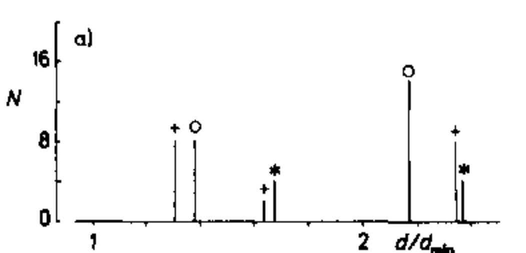
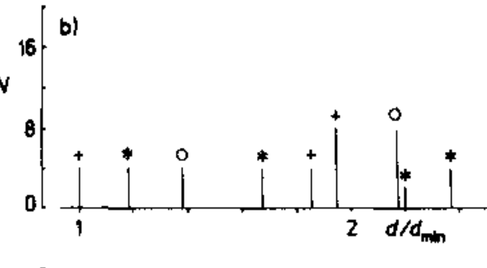


图 3-29 tI10-$ThCr_2Si_2$ 型结构，tI10-$BaAl_4$ 型的一种衍生结构





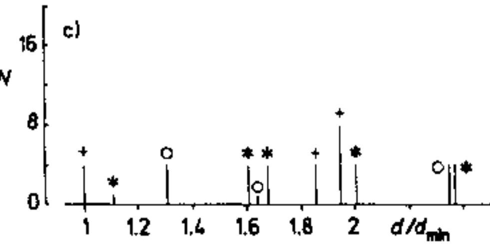


图 3-30 tI10-$ThCr_2$ 型结构中的配位和距离。(a) Th 的配位：(+)Th－Si；(*)Th－Th(°)Th－Cr。(b)Cr 的配位：(+)Cr－Si；(*)Cr－Cr，(°)Cr－Th。(c)Si 的配位：(+)Si－Cr，(*)Si－Si；(°)Si－Th

和约化原子间距如图 3-30 所示。

现已对许多三元 MeT_2X_2 合金作了系统的研究和比较(Me=Th,U,碱土或稀土金属等,T=Mn,Cr,Pt 族金属,X=第五、第四及少量第三主族元素)(Parthe 和 Chabot,1984;Rossi 等,1975),发现具有 $ThCr_2Si_2$(或其它 Al_4Ba 衍生物)结构的相有几百种。有关这些材料的特殊的超导性及磁学性能多见报道。$ThCr_2Si_2$ 型结构可看作是 T_2X_2 层与 Me 原子层交互堆垛而形成的。Me 和 T_2X_2 层间主要呈离子键合。在 T_2X_2 原子层中,则为共价 T-X 价和一些 T-T 金属键。Hoffmann(1987)对该结构及相应键合曾作了详尽讨论。

· p. 179 ·

Pearson(1985)曾对 RET_2X_2 相中(RE=稀土元素)十种合金的参数作了分析(T=Mn,Fe,Co,Ni,Cu;X=Si,Ge),发现单胞尺寸主要由 RE-X 接触所控制;但在含 Mn 的合金中,RE-Mn 接触起主要作用(见 3.6.2.3 节)。

Szytula(1992)曾探讨了 RET_2X_2 相中的磁性相转变。Latroche 等人(1992)报道某些 RET_2X_2 相($REPt_2Sn_2$)的结构畸变导致了单胞的低对称性。RET_2X_2 类化合物中一个有趣的相是 $EuCo_2P_2$。Reehuis 等人(1992)对该相的中子衍射确定了其原子分布及磁结构,并研究了 Eu 原子磁矩的有序化及其与原子位置有序化的相互关系(有公度)(见 3.4.4 节)。

3.5.2.6 Frank-Kasper 结构(σ 相,Laves 相)和 Samson 相

四面体密堆 Frank-Kasper 结构:

几种重要的金属间化合物的许多结构可归属于四方密排结构。前面曾提到过在等体积球的堆积中,密排立方或六方结构(及其变体)的填充度最高;而且该堆垛方式导致了四面体及八面体间隙的存在(见 cF4-Cu 类结构对该问题的讨论)。四面体间隙处的局域密度(平均空间填充)又比八面体稍高些。所以若能只获得四面体间隙便可得到更致密的堆垛方式。但仅用规则的四面体不可能完全填充空间;改变堆垛球体的尺寸有可能得到仅包含四面体间隙的堆垛,但相应的四面体也将变得不规则。在给定的结构中,这种不规则性应限制在四面体最长与最短棱边之比不超过 4/3。相应的晶体结构即可看作是这些四面体(共面、棱或顶点)的空间填充而得到的。当某结构由尺寸"相近"的原子所组成而其四面体的棱—长比又在上述范围之内,则最有利的排列是 5 或 6 个四面体共棱(源自 Frank 和 Kasper,1958,1959 对这些结构所作的系统分析)。基于 5 或 6 个四面体共棱的假设,相应共顶点的四面体数只能是 12,14,15 和 16。这 12 个(或 14,15,16)四面体将围绕公用顶点构成具有三角形面的配位多面体。该多面体的半径等于 5 或 6 个四面体的公用棱长度,也即中心原子至多面体顶点(5 或 6 个面相交点)的距离。

图 3-31 绘出了四种可能的配位多面体,相应特征如下:

· p. 180 ·

配位度 12(正或近似正二十面体):12 个顶点(12 个 5 面顶点)和 20 个面。

配位度 14:14 个顶点(12 个 5 面顶点和 2 个 6 面顶点)和 24 个面。

配位度 15:15 个顶点(12 个 5 面顶点和 3 个 6 面顶点)和 26 个面。

配位度 16:16 个顶点(12 个 5 面顶点和 4 个 6 面顶点)和 28 个面。

有几种结构(Frank-Kasper 结构)中的所有原子都有 12(二十面体),14,15 或 16 个配

位原子。这些结构可看作是由图 3-31 的多面体所构成。这些多面体相互穿插，所以每个顶端原子同时又是另一个多面体的中心。该系列的所有结构都含有二十面体和至少一种其它配位类型。

Frank 和 Kasper 已证明由四个多面体相互穿插而形成的结构包含有平面或接近平面的原子层。（主层是由三角形与六边形或（和）五边形拼砌而成，而穿插其间的辅层则为三角形或（和）正方形。）有关原子层网的分类编码及其堆垛方式请参阅 Pearson（1972）、Shoemaker（1969）或 Frank 和 Kasper（1958，1959）。

• p. 181 •

表 3-6 扼要列出了属于该系列的结构类型，下面将对其中的一些结构加以较详细介绍。

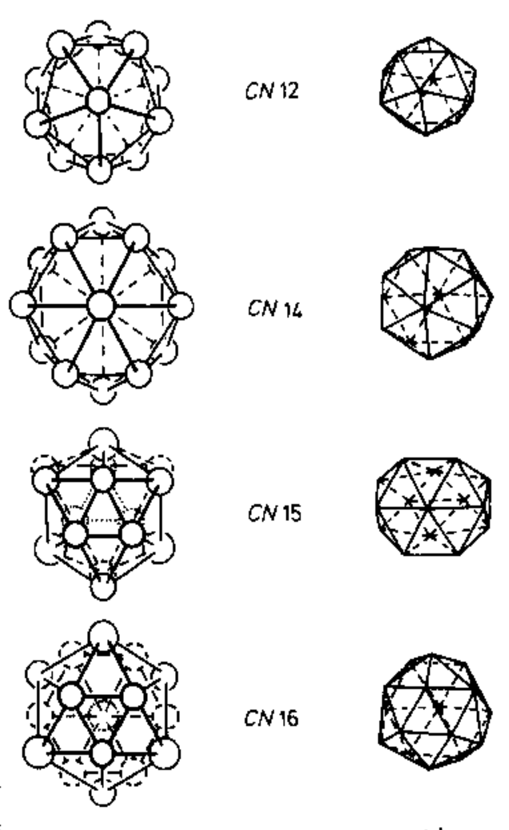


图 3-31 Frank-Kasper 结构的配位多面体的两种不同画法：(a)配位原子的相对位置（中心原子未给出）。当配位数 CN＝12 和 14 时配位壳的一个原子是不可见的；(b)相应的按三角划分的多面体。其中 5 个或 6 个三角形相交的顶点很容易辨认

结构类型：cP8-Cr_3Si

或者称为 W_3O 或 β-W 型（以前认为是 W 的变体而不是一种氧化物）或 A15 型（见 3.3.4 节）。

立方结构，空间群 $Pm\bar{3}n$，No. 223.

原子位置：

2 Si 在 a)0,0,0;1/2,1/2,1/2

6 Cr 在 c)1/4,0,1/2;3/4,0,1/2;1/2,1/4,0;1/2,3/4,0;0,1/2,1/4;0,1/2,3/4

由某些过渡族金属与Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ主族（或 Pt，Au）元素以 3∶1 配比所形成的许多相属于该结构类型。某些临界温度相对较高的超导体也具有该结构（例如，Nb_3Ge：Tc＝23.2K）。

• p. 182 •

表 3-6 四面体密堆结构举例

结构类型	结构原型的单胞尺寸 [pm]	不同 *CN* 多面体的中心原子百分数			
		12	14	15	16
cP8-Cr_3Si （亦称 W_3O 或 β-W 型或 A15 型相）	a=455.5	25	75		
tP30-$\sigma Cr_{46}Fe_{54}$ σ 相	a=880.0 c=454.4	33	53	13	
hR39-W_6Fe_7 μ 相	a—476.4 c=2585.0	55	15	15	15
hP7-Zr_4Al_3	a=543.3 c=539.0	43	28	28	
oP52≈$Nb_{48}Ni_{39}Al_{13}$ M 相	a=930.3 b=493.3 c=1626.6	55	15	15	15

续表 3-6

结构类型	结构原型的单胞尺寸[pm]	不同 CN 多面体的中心原子百分数			
		12	14	15	16
$oP56 \approx Mo_{21}Cr_{9}Ni_{20}^{a}$ P 相	$a=1698.3$ $b=475.2$ $c=907.0$	43	36	14	7
$hR159 \approx Mo_{31}Cr_{18}Co_{31}^{a}$ R 相	$a=1090.3$ $c=1934.2$	51	23	11	15
$cI162\text{-}Mg_{11}Zn_{11}Al_{8}^{a}$	$a=1416.0$	61	7	7	25
Laves 相：					
$cF24\text{-}Cu_2Mg$	$a=704.8$	67			33
$hP12\text{-}MgZn_2$	$a=518.0$ $c=852.0$	67			33
$hP24\text{-}Ni_2Mg$	$a=482.4$ $c=1582.6$	67			33

上述相的表达式只对应于其固溶区的平均成分。这也与(部分)无序占有不同阵点有关。

σ 相类型结构(tP30-σ,CrFe 型)

该结构属于 $P4_2/mnm$ 空间群 No. 136，两种原子 Cr 和 Fe 基本上随机地分布在某些位置上。文献中对该结构原子分布方式有不同的见解(也因处理条件及试样制备方法不同)。其中之一是 Villars 和 Calvert(1991)所提出的：两个原子在 a)位置(Cr 的概率为 10%，Fe 的概率为 90%)，4 个原子在 f)位置(70%Cr，30%Fe)，8 个原子(59%Cr，41%Fe)占据一套 i)位置，8 个原子在另一套 i)(13%Cr，8%Fe)，还有 8 个原子在 j)(72%Cr，28%Fe)。该结构由两种原子层堆垛而成：在≈0 和 1/2 高度处为含 $3636+3^26^2$ 和 6^3 结点(以 3：2：1 之比)的六角形—三角形层，和分割其间(在≈1/4 及 3/4 高度)的 3^2434 辅层(每个结点依次被 2 个三角形，1 个正方形，1 个三角形和 1 个正方形所围绕的原子层)。

基于近邻原子图的研究，Pearson 指出 σ 相结构是典型的受控于配位因素的结构；所有已知相都密布在高配位数线的交点附近。(组元原子的最佳半径比是 1.0—1.1)。电子浓度对相的稳定性可能也有一定影响。不同相的电子浓度为每个原子有 6.2—7.5 个电子(s，p 和 d)。

Laves 相：$cF24\text{-}Cu_2Mg$ (和 $cF24\text{-}Cu_4MgSn$，$cF24\text{-}AuBe_5$)，$hP12\text{-}MgZn_2$ (和 $hP12\text{-}U_2OsAl_3$)和 $hP24\text{-}Ni_2Mg$ 型

Laves 相为一种结构类型族(同类结构系列)。在所有的相中(以六方单胞表征)，都是三层密排的 3^6 原子网(沿单胞 z 方向)再接一个 3636 网(见图 3-7 和图 3-8)。3^6 网都堆垛在 3636 网的相同位置上(如：βABCγCAB…)。像 Frank-Kasper 结构一样(见表 3-6)，Laves 相也可看作是由五角形—三角形原子主层和三角形原子辅层交替堆垛而构成(平行于六方单胞的(110)面)。Pearson(1972)初指出几何因素对这些相的稳定性具有重要的影响；电子浓度对不同 Laves 相的稳定程度也有一定作用。比如，对 Cu_2Mg 和 $MgZn_2$ 中固溶 Ag，Al，Si 时发现(Laves 和 Witte，1936；Klee 和 Witte，1954)：当平均 VEC(价电子浓度)处于 1.3—1.8e/a(每个原子的电子数)时，一般形成 Cu_2Mg 结构，当 VEC 值≈1.8—2.2e/a 时，则为 $MgZn_2$ 结构；Ni_2Mg 结构则对应 VEC 的中间值 1.8—2.0。

目前已发现许多(二元或多元固溶体)Laves 相。Laves 化合物 XY_2 一般是在这样几类金属间形成：X＝碱土金属，稀土金属，锕系金属，Ti，Zr，Hf 等，Y＝Al，Mg，第Ⅷ金属等。

结构类型：$cF24\text{-}Cu_2Mg$ 及衍生结构

面心立方 cF24-Cu_2Mg,空间群 Fd$\bar{3}$m,No. 227

原子位置:

• p. 183 •

8 Mg 在 a)0,0,0;0,1/2,1/2;1/2,0,1/2;1/2,1/2,0;3/4,1/4,3/4;3/4,3/4,1/4;1/4,1/4,1/4;1/4,3/4,3/4

16 Cu 在 d)5/8,5/8,5/8;5/8,1/8,1/8;1/8,5/8,1/8;1/8,1/8,5/8;3/8,7/8,1/8;3/8,3/8,5/8;7/8,7/8,5/8;7/8,3/8,1/8;7/8,1/8,3/8;7/8,5/8,7/8; 3/8,1/8,7/8;3/8,5/8,3/8;1/8,3/8,7/8;1/8,7/8,3/8;5/8,3/8,3/8;5/8,7/8,7/8

配位表达式:$^{333}_{\infty}[Mg_{4/4}][Cu_{6/6}]_{12/6}$

结构原型:Cu_2Mg,a=704.8pm

图 3-32 所示为 Cu_2Mg 的球体堆积模型。约化原子间距及等距近邻原子数见图 3-33。

该结构的有序变体为 Cu_4MgSn 型结构和 $AuBe_5$ 型结构。$AuBe_5$ 的球体堆垛模型如图 3-34。

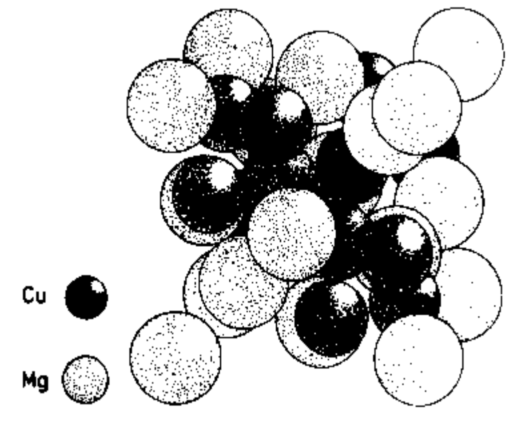


图 3-32 cF24-Cu_2Mg 型结构(显示一个单胞)

• p. 184 •

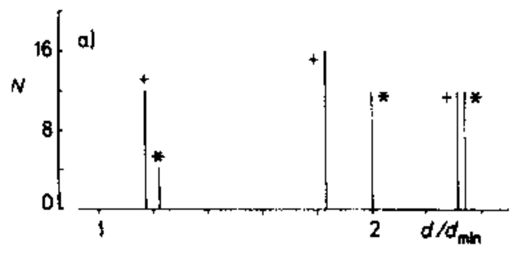
这两种结构的原子位置相应于 F$\bar{4}$3m 空间群(No. 216)的如下等阵点占位:

	Cu_2MgSn	$AuBe_5$
a)0,0,0;0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2;1/2,1/2,0	4Sn	4Au
c)1/4,1/4,1/4; 1/4,3/4,3/4; 3/4,1/4,3/4; 3/4,3/4,1/4;	4Mg	4Be
e)x,x,x; $-x,-x,x;-x,x,-x;x,-x,-x$; $x,1/2+x,1/2+x;-x,1/2-x,1/2+x$; $-x,1/2+x,1/2-x;1/2+x,x,1/2+x$; $1/2-x,-x,1/2+x;1/2-x,x,1/2-x$; $1/2+x,1/2+x,x;1/2-x,1/2-x,x$; $1/2-x,1/2+x,-x;x,1/2-x,1/2-x$; $1/2+x,-x,1/2-x;1/2+x,1/2-x,-x$; $(x\approx0.625=5/8)$	16Cu	16Be

可见,Cu_2Mg 型结构中的 8 个等同原子位置在衍生结构已分化为两套不同的 4 个有序亚阵点。

原子层堆垛符号:三角形,Kagome(T,K)网:

Cu_2Mg:



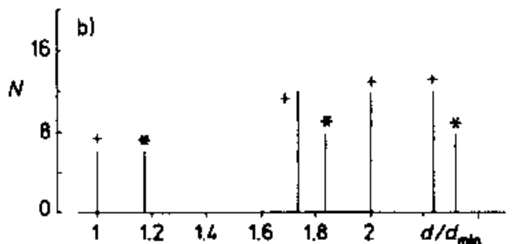


图 3-33　cF24-Cu_2Mg 型结构中的配位和距离。
(a)Mg 的配位：(+)Mg−Cu；(*)Mg−Mg。
(b)Cu 的配位：(+)Cu−Cu；(*)Cu−Mg

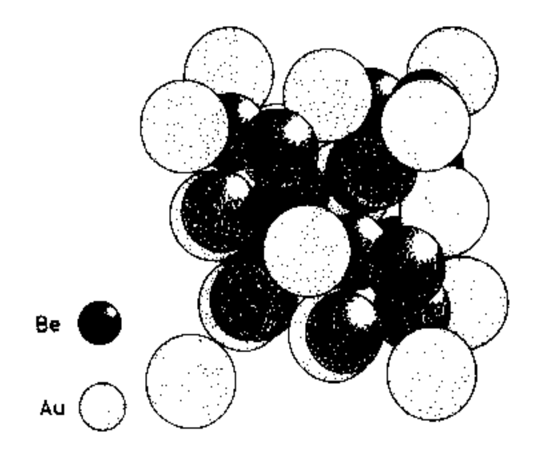


图 3-34　cF24 $AuBe_5$ 型结构单胞
（与图 3-32cF24 Cu_2Mg 相比较）

$Mg_0^A Cu_{0.13}^{\alpha} Mg_{0.25}^A Cu_{0.29}^C Mg_{0.33}^B Cu_{0.46}^{\beta} Mg_{0.58}^B Cu_{0.63}^A Mg_{0.67}^C Cu_{0.79}^{\gamma} Mg_{0.92}^C Cu_{0.95}^B$

Cu_4MgSn：

$Mg_0^A Cu_{0.13}^{\alpha} Sn_{0.25}^A Cu_{0.29}^C Mg_{0.33}^B Cu_{0.46}^{\beta} Sn_{0.58}^B Cu_{0.63}^A Mg_{0.67}^C Cu_{0.79}^{\gamma} Sn_{0.92}^C Cu_{0.96}^B$

$AuBe_5$：

$Au_0^A Be_{0.13}^{\alpha} Be_{0.25}^A Be_{0.29}^C Au_{0.33}^B Be_{0.46}^{\beta} Be_{0.58}^B Be_{0.63}^A Au_{0.67}^C Be_{0.79}^{\gamma} Be_{0.92}^C Be_{0.96}^B$

结构类型：hP12-$MgZn_2$

六方结构，空间群 $P6_3/mmc$，No. 194

原子位置：

2 Zn 在 a)0，0，0；0，0，1/2

4 Mg 在 f)1/3，2/3，z；2/3，1/3，1/2+z；2/3，1/3，−z；1/3，2/3，1/2−z

6 Zn 在 h)x，2x，1/4；−2x，−x，1/4；x，−x，1/4；−x，−2x，3/4；2x，x，3/4；−x，x，3/4

配位表示符：$^{333}_{\infty}[Mg_{4/4}][Zn_{6/6}]_{12/6}$

原子层堆垛表示符：三角形，Kagome(T，K)网：

$Zn_0^A Mg_{0.06}^B Zn_{0.25}^{\beta} Mg_{0.44}^B Zn_{0.50}^A Mg_{0.56}^C Zn_{0.75}^{\gamma} Mg_{0.94}^C$

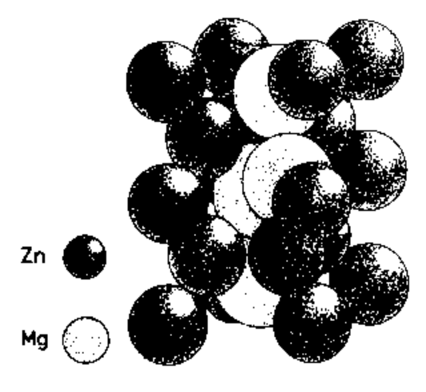


图 3-35　hP12-$MgZn_2$ 型结构单胞

结构原型：$MgZn_2$，a=518pm，c=852pm，c/a=1.645，z=0.062 和 x=0.830。

图 3-35 为 $MgZn_2$ 化合物的球体堆垛结构。

该结构的三元有序变体则是在三套等同位置由三种不同的组元原子所占据，如 U_2OsAl_3 中，2Os 在 a)，4U 在 f)，6Al 在 h)。

结构类型：hP24-Ni_2Mg

六方结构，空间群 $P6_3/mmc$，No. 194

原子位置：

4 Mg 在 e)0,0,z;0,0,1/2+z;0,0,$-z$;0,0,1/2$-z$

4 Mg 在 f)1/3,2/3,z;2/3,1/3,1/2+z;2/3,1/3,$-z$;1/3,2/3,1/2$-z$

4 Ni 在 f)1/3,2/3,z;2/3,1/3,1/2+z;2/3,1/3,$-z$;1/3,2/3,1/2$-z$

6 Ni 在 g)1/2,0,0;0,1/2,0;1/2,1/2,0;1/2,0,1/2;0,1/2,1/2;1/2,1/2,1/2

6 Ni 在 h)x,2x,1/4;$-2x$,$-x$,1/4;x,$-x$,1/4;$-x$,$-2x$,3/4;2x,x,3/4;$-x$,x,3/4

该结构可表征为如下原子层堆垛方式:三角形,Kagome(T,K)网:

$Ni^{\alpha}_{0}Mg^{A}_{0.09}Ni^{B}_{0.13}Mg^{C}_{0.16}Ni^{\gamma}_{0.25}Mg^{C}_{0.34}Ni^{B}_{0.37}Mg^{A}_{0.11}Ni^{\alpha}_{0.50}Mg^{A}_{0.59}Ni^{C}_{0.63}Mg^{B}_{0.56}Ni^{\beta}_{0.75}Mg^{B}_{0.84}Ni^{C}_{0.87}Mg^{A}_{0.91}$

配位表示符:${}^{333}_{\infty}[Mg_{4/4}][Ni_{6/6}]_{\cdot 2/6}$

结构原型:Ni_2Mg,a=482.4pm,c=1582.6pm,$z(e)$=0.094,$z(f_{Mg})$=0.8442,$z(f_{Ni})$=0.1251,$x(h)$=0.1643

基于互联多面体构架的结构,Samson 相

• p. 185 •

除 Frank-Kasper 相之外,还有其它由四个相同配位多面体为主、但规则性较低的结构。其中,许多是基于互联的多面体(而不是相互交插多面体),尤其是 Samson(1969)所探讨的超大单胞结构。最重要的多面体之一是如图 3-36 所示的截头四面体(truncated tetrahedron)。该多面体与图 3-31 中的 CN16 多面体(Friauf 多面体)有某种联系。这两种多面体可以相互转换,只要去除(或增加)CN16 多面体的 4 个 6 重轴的顶点(截头多面体的 4 个六边形的中心向外所对应的位置)。除 Frank-Kasper 多面体和截头四面体之外,超大单胞结构中还有其它类型的配位多面体。(最重要的是对应于 CN11~16 的多面体。)

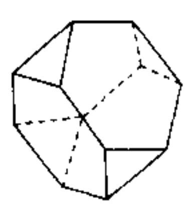


图 3-36 与配位数 16 相关的截头四面体(Friaufl 多面体)

下面所列出的是具有上述特征的几种结构的例子:

cI58-α-Mn(a=891.4pm)型结构(及其二元变体,cI58-Ti_5Re_{24}或 χ 相和 cI58-γ-$Mg_{17}Al_{12}$),cF1124-Cu_4Cd_3 型(a=2587.1pm);cF1192-$NaCd_2$ 型(a=3056pm);cF1832-Mg_2Al_3(a=2823.9pm)等。(在超大结构单胞中,有些原子位置是部分无序和(或)部分占据的,如 cF1124-Cu_4Cd_3 结构中,Cd 原子占据 388 个原子位置,Cu 占据 528 个,而还有 208 个位置是由 Cu 和 Cd 原子无序相互置换的。)

3.6 金属间化合物结构的规则性和化合物形成的半经验预测方法

3.6.1 概论

前已叙及,已发现了几千种二元、三元和四元中间相并确定了其结构。如 Villars 和 Calvert 的著作就总结了大约 2200 种(第一版,1985)或 2700 种(第二版,1991)不同结构类型,第一版著作中报道了大约 17500 种不同中间相的特征参数。

作为入门介绍,我们只就有关相及结构类型分布的一些统计结果加以说明。为此,我们选择 Villars 和 Calvert(1985)著作中的一组相。尽管新的中间相(和结构类型)的数量在不断的增加,这一组中间相仍不失为典型代表。

首先,我们会注意到,对应每种结构的相的数量是有很大差别的。表 3-7 说明大量的中间相都隶属于几种常见的结构类型。具有前 10 种常见结构的中间相约占所有已知相的 25%,而 50%的已知相属于前 39 种结构类型(约占已知结构的 2%)。

• p. 186 •

表 3-7　中间相:最常见的结构类型(Villars 和 Calvert,1985)

序号	结构类型	属该类相的数量			和
		总数	二元	三元	
1	cF8-NaCl	674	307	367	674
2	cF24-Cu_2Mg	491	219	272	1165
3	tI10-$BaAl_4$	461	20	441	1626
4	cP2-CsCl	401	288	113	2027
5	hP12-$MgZn_2$	394	133	261	2421
6	cP4-$AuCu_3$	386	258	128	2807
7	cF4-Cu	369	318	51	3176
8	oP12-Co_2Si	363	93	270	3539
9	hP9-Fe_2P	293	16	277	3832
10	cI28-Th_3P_4	280	99	181	4112(25%)
11	hP6-$CaCu_5$	277	94	183	4389
12	hP2-Mg	271	233	38	4660
13	hP16-Mn_5Si_3	264	170	94	4924
14	hP3-AlB_2	253	115	138	5177
15	hP24-$Ce_6Al_3S_{14}$	252	0	252	5429
16	cI2-W	241	209	32	5670
17	cF56-$MgAl_2O_4$	218	12	206	5888
18	cF16-BiF_3	204	36	168	6092
19	tP6-Cu_2Sb	193	57	136	6285
20	oC8-CrB	165	116	49	6450
21	cF8-ZnS	160	42	118	6610
22	cF116-Th_6Mn_{23}	158	37	121	6768
23	hP4-NiAs	154	72	81	6922
24	cP8-Cr_3Si	152	50	102	7074
25	cP5-$CaTiO_3$	139	1	138	7213
26	oP16-Fe_3C	137	91	46	7350
27	tI26-$ThMn_{12}$	132	31	101	7482
28	hP6-$CaIn_2$	128	12	116	7610
29	hP6-Ni_2In	120	42	78	7730
30	hR12-$NaCrS_2$	115	4	111	7845
31	cF12-CaF_2	112	84	28	7957
32	oI12-$CeCu_2$	110	61	49	8067
33	hP5-La_2O_3	110	16	94	8177
34	oP8-FeB	106	70	36	8283
35	tI12-$CuAl_2$	101	53	48	8384
36	cF12-AgMgAs	99	0	99	8483
37	tI16-$FeCuS_2$	95	0	95	8578
38	tP2-AuCu	93	75	18	8671
39	hP38-Th_2Ni_{17}	87	60	27	8758(50%)

• p. 187 •

尽管表 3-7 只是一种粗略的划分,但所给相分布仍不失其重要性。(如果将不同相所

属结构或其蜕变或衍生变体作更精确地划分，表中数据会有某些变化。）

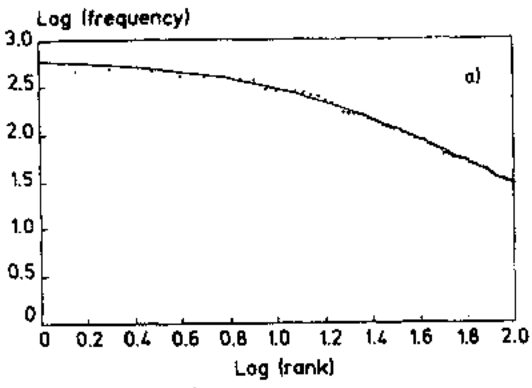
图 3-37 总结了不同结构类型的相分布，即将属于某结构的相的数量对该结构的排序号作图（双对数坐标）。该图中还给出了对报道数据用方程(3-1)所作分布数据的拟合曲线

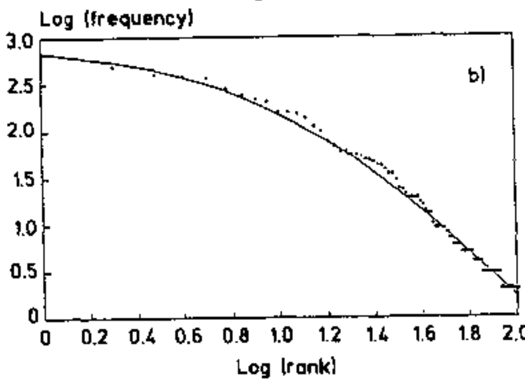
$$N_{\mathrm{f}} = A \times (r + r_0)^{-B} \tag{3-1}$$

式中，N_{f} 是排序号为 r 的结构类型所对应的相的数量（A，B，r_0 是由拟合所确定的经验常数）。

有趣的是，上述拟合方程是由 Mandelbrot (1951) 所广义化的 Zipf 定律 (1949)，该定律相当于 $r_0 \approx 0$ 和 $B = 1$ 的特例。在语言学上，该定律描述了一段文章中某单词的再现频率(N_{f})与其排序号(再现顺序)的关系；并由此演绎出语言信息传播的成本函数及最低平均成本公式。(单词的成本是与其本身的复杂性相关的。)

我们还要强调的是：数量较多的相多具有较高对称性（立方，六方或四方结构）。概率最高的正交及单斜结构在总表 3-7 中分别列





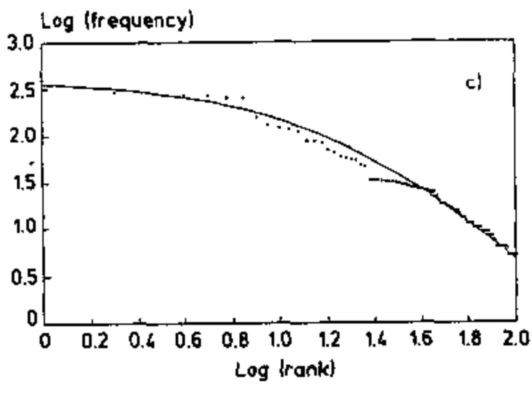
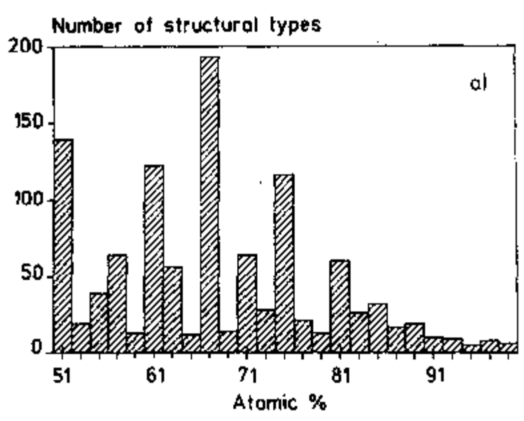


图 3-37 中间相的结构类型分布。以双对数形式给出相的数量和结构类型排序的关系，连续线对应于 Mandelbrot's 方程。(a)所有不同结构类型相的数量（与表 3-7 比较）。(b)立方结构类型相的数量。(c)六方结构类型相的数量



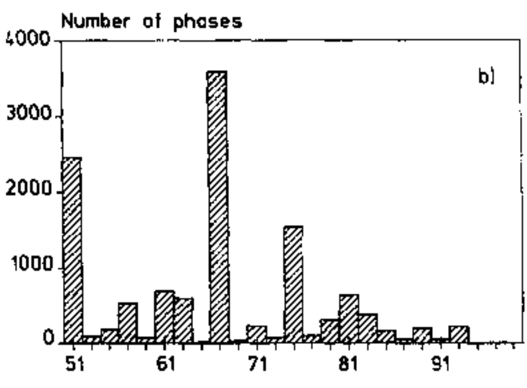


图 3-38 按化学当量中间相和结构类型的分布。(a)结构类型的分布，(b)中间相的分布

第 8 和 58 位。这一方面可能是因为高对称性结构比较易于被确认，但另一方面也可能反映了结构稳定性。

· p. 188 ·

考虑到相的成分也是一个重要的参数，依据 Villars-Calvert 所著第一版的数据，我们得到了中间相及结构类型对于其当量成分的条形分布图(图 3-38)(当量成分是指对应的二元结构原型的成分，如二元及三元 Laves 相，AlB_2，$CaIn_2$ 相等，不管这些相的具体成分有何差异，都被统计在 66－67.99 的当量成分范围内。)很显然，中间相和结构类型总体上趋于简单的当量成分比(1∶2，1∶1，1∶3 和 2∶3 等)。

但对某一组特定的合金而言，可能表现出十分不同的当量成分比。例如，由 Ca，Sr，Ba，稀土元素，锕系金属与 Be，Zn，Cd，Hg 也许还有 Mg 之间所形成的二元合金系，通常是当量成分比很高的相，如 $CaBe_{13}$，$LaBe_{13}$，$BaZn_{13}BaCd_{11}$，$BaHg_6$，$BaHg_{11}$，$BaHg_{13}$，La_2Zn_{17}，$LaZn_{13}$，La_2Cd_{17}，$LaCd_{11}$，Th_2Zn_{17}，Pu_3Zn_{22}，Ce_5Mg_{41}，La_2Mg_{17}，$LaMg_{12}$等。

3.6.2 中间相结构的控制因素

Pettifor(见本卷第二章)曾对晶体结构的起源及固溶体和化合物的结构稳定性作过分析讨论。本节将对其中一些有效的预测相(和结构)形成的半经验公式和方法加以扼要介绍。

许多作者都曾对特定结构类型的新相的形成规律及判据作过研究。最后发现有几个决定结构稳定性的重要因素，其中一些甚至被作为化合物的结构类型“分类及预测图”的坐标参数。不同化合物在预测图中聚集为一些结构领域。

· p. 189 ·

因此，中间相可以依据控制它们晶体结构的最重要参数加以分类(Pearson，1972；Westbrook，1977；Girgis，1983；Hafner，1989)。按照 Pearson(1972)的观点，下列参数是重要的：

——化学键因素，

——电化学参数(电负性差别)，

——能带因素，电子浓度，

——尺寸因素。

本节下面几段将对这些问题加以讨论，但重点将放在与相的“几何”特征表述有直接联系的方面。对其他的问题，应参阅本卷的其它部分(第二章)和本丛书的 3A，4 或 11 卷。有关多种系统的电子结构的入门介绍，请参阅 Hoffmann(1987，1988)。

3.6.2.1 化学键因素及电化学参数

当原子间距(相应地，其单胞尺寸)被一组特定的化学键所确定后，化学键因素将决定结构类型。对此，有两种不同的情形要予以考虑：离子特性较强的键和共价性键(前者为非方向性的，较大的负离子倾向于形成对称的配位多面体但同时又受到负离子/正离子原子尺寸比的制约；而后者的方向性将决定中间相的结构排列)。

化学键因素(离子和(或)共价键)的增强在一定范围内将导致价键化合物的形成。Parthe(1980)指出：当一个化合物 C_mA_n 的正离子(e_C)和负离子(e_A)的价电子数量符合正

常价键化合物准则时：

$$m \times e_C = n \times (8 - e_A) \tag{3-2}$$

该化合物即被称为正常价化合物。如果只考虑 s 和 p 区的元素，则其价电子数对应于其传统的族数。在这种情况下(假定负离子不是Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ主族元素)，可推导出如下的正常化合物表达式(由电负性差别较大的元素所形成的二元化合物)：—1_44—2_24—3_44_3—1_35—2_35_2—35—4_35_4—1_26—26—3_26_3—46_2—5_26_5—17—27_2—37_3—47_4—57_5—67_6(该表达式中每个元素由相应价电子数来表示；如 17 代表 NaCl、KCl 等，3_26_3 代表 Al_2O_3 等)。

在更一般的情况下，当化合物某些电子参与正负离子的键合作用时，我们得到(广义价键化合物准则)：

$$m \times (e_C - e_{CC}) = n \times (8 - e_A - e_{AA}) \tag{3-3}$$

该表达式只适用于所有键合都为两电子键合的化合物，所含其余电子仍处在非键合轨道保持惰性状态(或者说，是没有金属特性的半导体化合物)；式中 e_{CC}是每个阳离子的价电子平均数，这些价电子与正离子在一起，或处于非键合轨道或(在多阳离子键价化合物中)参与阳离子一阳离子键合。相似地，e_{AA}可看作是每个阴离子的阴离子一阴离子电子对的平均数(在多阴离子的键价化合物中)。

• p. 190 •

作为前述广义填满八个电子准则的特例，我们将讨论广义价键化合物的一组子结构即四面体结构。如 Parthe(1963，1991)所提出的，如果某结构中每个原子都有处在四面体顶点的 4 个最近邻原子，那么该结构被称为正常四面体。具有该结构的化合物 C_mA_n 的广义方程是

$$(m \times e_C + n \times e_A) = 4 \times (m + n) \tag{3-4}$$

对应前面提到的元素，所可能有的组合是：

4_X4_Y(所有成分，如 C、Ge、SiC)，35(BP，AlSb 等)，26(BeO、MgTe、ZnS)，17(CuBr，AgI)，3_26，3_37，25_2(ZnP_2，$ZnAs_2$)，2_37_2，15_3 和 1_26_3。

[三元或多元组合可由不同的二元表示式简单的相加而得到；比如：14_25_3＝(15_3＋44)：如 $CuGe_2P_3$，136_2＝(1_26_3＋3_26)/2：$CuAlS_2$、$CuInTe_2$ 等，1_2246_4＝(1_26_3＋26＋4)：Cu_2FeSnS_4 等]

该准则也可推广应用于缺位四面体结构，即结构中有些原子的近邻原子少于 4 个，相应(广义四面体结构)方程是

$$(m \times e_C + n \times e_A) = 4 \times (m + n) + N_{NBD} \times (m + n) \tag{3-5}$$

式中 N_{NBD}为每个原子的平均非键合轨道数。

在表示式中加入符号 0(零)即可说明四面体中空缺的位置。缺陷四面体结构的表示式举例用：40_37_4(SiI_4、SnI_4)；406_2(GeS_2)；$3_605_46_3$($Ga_6As_4Se_3$)；$1_25_206_4$($CuSbS_2$)等。

上述成分配置是形成四面体结构的必要条件，但并不是所有满足该条件的化合物均为四面体化合物。其它参数如电负性差异也有一定作用。利用图 3-39 所示的分布图，可以将四面体结构与其它结构加以区分(Mooser 和 Pearson，1959)。

最后要提到的是，在二元合金中当一组元相对另一组元有很强的正电性时，则倾向于形成符合价键准则的高稳定性化合物(Pearson，1972)。这些化合物将显示很强的电化学因素作用。

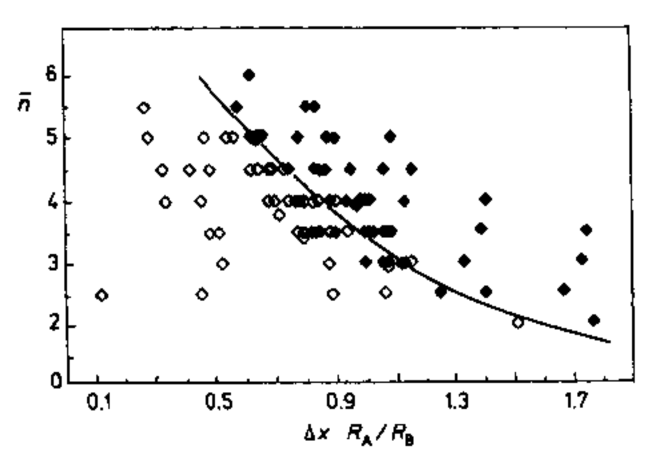


图 3-39 按照 HumeRothery(1967)的观点,将 AB 化合物分成共价(◇)化合物和离子(◆)化合物两个区域的 Mooser-Pearson 图。(平均电子数 $\bar{n}$ 与电负性差乘上半径比之间的关系)

· p.191 ·

3.6.2.2 能带因素及电子浓度

一种固体的性质原则上是可基于该晶体中电子的状态而计算出来的。第二章中曾就目前对固态结构的理解现状及所遇的技术和计算上的问题作过介绍。

如果某种稳定的晶体结构主要是由每个原子的电子数所控制的,我们可以称该相为电子化合物。一种比较重要的电子化合物(一般有很宽的化学成分范围)是 Hume-Rothery 相。

此类化合物可分为几组异构相,每一组对应于一特定的价键电子浓度值(VEC)。比较常见的有三种:对应的 VEC 值分别是 3/2(即每两个原子有三个价电子),21/13 和 7/4。

典型的 Hume-Rothery 相有:

VEC≈3/2,体心立方结构(cI2-W 型):CuZn,≈Cu_3Al,Cu_5Sn 等。

VEC≈3/2,复杂立方(cP20-βMn 型结构):Cu_5Si,Ag_3Al,Au_5Si 等。

VEC≈21/13,复杂立方,单胞(或超结构中)有 52 个原子(cP52:≈Cu_9Al_4,≈Cu_9Ga_4,Ag_9In_4,≈Co_5Zn_{21}等;cI52:≈Cu_5Zn_8,γ 黄铜,≈Ag_5Cd_8,Ag_5Zn_8,Ru_3Be_{10}等;cF408:$Fe_{11}Zn_{39}$等)。

VEC≈7/4,密排六方结构(hP2-Mg 型或超结构):≈$AgZn_3$,≈Au_3Ge,≈Ag_5Al_3 等。

在上述所有的例子中,都给出了近似"理论"的分子表示式,此时 VEC 的计算是基于如下"价键"而得的,d 轨道未填满的过渡族金属:0;Cu,Ag,Au:1;Mg,Zn,Cd,Hg:2;Al,Ga,In:3;Si,Ge,Sn:4;Sb:5。

分子式中所给比率只代表一个范围(有时相互之间甚至会重叠)。(再者,需要计算的电子数可能是不确定的。)所以,VEC 的值只说明在某成分范围内所可能存在的一种结构类型。

根据 Girgis(1983)的分析,d 元素与周期表中 11 至 14 族(从 Cu 到 Si 族)的元素化合较易形成电子化合物。

3.6.2.3 几何规则和因数

Laves(1956)在讨论金属元素结构的控制因素时提出了三条内在关联的为几何因素所主导的原则:

(a) 空间的有效(经济)利用原则(空间填充原则)。

(b) 最高对称性原则。

(c) 最多构架原则(构架原则)。

这些原则不仅适用于金属元素,在一定程度上也适用于中间相。

a) 空间填充原则

• p. 192 •

充分利用空间的原则最好的例证是原子球体的密排(而形成成填充度最高的结构)。该倾向据认为是金属结构(还有离子结构,某种程度内还有范德瓦尔结构)所遵循的某一特殊规律的反映。该原则不太适用于共价结构,因为特征键间夹角不一定能保证空间的充分利用。在金属元素中,58 种金属具有密排结构(立方或六方),若以钢球模型来表征时,对应有最佳的空间填充度,其余 23 种金属原子具有另一种高对称性结构:体心立方,空间利用率稍低。

[空间填充度的概念已有不少著者讨论分析过,如 Laves(1956),Parthe(1961),Pearson(1972)。在下节讨论原子尺寸概念时,将对此作扼要介绍。]

b) 最高对称性原则(对称性原则)

Laves 将晶体趋于形成高对称性结构组态的倾向称之为对称性原则,并指出该原则已得到广泛验证,在金属结构尤其是简单金属结构中更为明显。

但是,Hide 和 Andersson 却指出该原则的适用性很值得商榷。随着时间的推移,晶体学研究者已能够解决越来越复杂的晶体结构,而这些结构对称性一般较低。考虑到对称性原则或许可以用另一种方式表达:某晶体结构具有最高的对称性是与空间的充分利用和最近邻原子间的特殊键合要求相一致的。

c) 构架最多化原则

要理解该原则的含义,首先要明确构架的概念。为此,我们假定晶体结构中每个原子间是由直线所联结的。在任何两原子间的连线中肯定有最短的一段,然后我们略去所有其他的连线只留下最短的线。此时仍被相连的原子即组成了一个"构架"(如果所有组成原子都是结构上等同的原子,该构架则是均匀的,否则即为非均匀构架)。

这种构架可以是有限的或 1,2,3 维无限,它们分别称为团,链,网或点阵,相应表示符号为 I,CN,L(均匀构架)或 i,c,nl(非均匀构架)(参见 3.3.5.1 节的维数符号)。

Laves(1967)指出金属元素和中间相倾向于形成多维(可能是均匀的)构架(构架原则)。

3.6.2.4 原子尺寸和相的结构特征

a) 原子半径和体积

对原子尺寸的概念作某些探讨将有利于读者的理解。借此还可引入几种特征参数和特征图(如空间填充系数,简约应变系数、近邻原子图等)。

• p. 193 •

Simon(1983)在其综述性文章中曾总结到:自从实验测定分子和晶体的原子间距成为可能,人们便努力想从这些数据去推测化学键的性质,并将化合物的原子间距离与其组元元素的对应值加以对比。元素的原子间距可以被精确测量。但不能简单地用这些数据

去预测化合物中的原子间距离。合理的方法是从每个测定值(原子间距)推导出一参考值(原子半径),并为此提出了各种变换方程。对金属元素而言,原子间距主要取决于配位基的数量和原子的价电子数(Pearson,1972)。

Pauling 定则(Pauling,1947)给出一种根据配位数和/或有效电子数来校正原子半径的方法

$$R_n = R_1 - 30\log n \quad (\mathrm{pm}) \tag{3-6}$$

即将键数(键强度)n 所对应的原子半径与键数为 1 时的半径联系起来。结果表明(Pearson,1972;Simon,1983):对任何选定的一组金属原子半径,无论其有何种约束性,Pauling 方程似乎是都适用的。从而为金属原子间距的比较提供了依据。若将上述方程加以修正,则可得到更为满意的结果(Simon,1983)

$$R_n = R_1(1 - A \cdot \log n) \tag{3-7}$$

此式中 A 不是常数而是元素化合价的函数。

下一步则是要选择几组可用于讨论原子间距的原子半径。Teaturn 等人(1968)所给出的原子半径(见表 3-8,并给出了相应假定"化合价")或许是讨论金属合金的最有用的数据。这些原子半径所对应的配位数是 12,并分别取自于面心立方结构(cF4-Cu 型)和密排六方 hP2-Mg 型结构的原子间距离(若六方结构的轴比不是理论的 1.633…,则取前面两组 6 个近邻原子间距离的平均值),或者取自体心立方 cI2-W 型结构。因 cI2-W 型结构中配位数是 8,那么具有该结构的元素的实际原子间距被用下述公式转换为配位数为 12 的对应值:

$$P_{CN12} = 1.0316 R_{CN8} + 0.532 \tag{3-8}$$

• p. 194 •

表 3-8 元素的原子半径(CN12)(Teaturn 等人,1968)*

元素	价	半径 (pm)	元素	价	半径 (pm)
H	−1	77.9	Sb	5	157.1
Li	1	156.2	Te	6	164.2
Be	2	112.8	Cs	1	273.1
B	3	92.0	Ba	2	223.6
C	4	87.6	La	3	187.7
N	−3	82.5	Ce	3	184.6
O	−2	89.7	Ce	4	167.2
Na	1	191.1	Pr	3	182.8
Mg	2	160.2	Nd	3	182.2
Al	3	143.2	Pm	3	180.9
Si	4	132.2	Sm	3	180.2
P	−3	124.1	Eu	2	204.1
S	2	125.0	Eu	3	179.8
K	1	237.6	Gd	3	180.1
Ca	2	197.4	Tb	3	178.3
Sc	3	164.1	Dy	3	177.5
Ti	4	146.2	Ho	3	176.7
V	5	134.6	Er	3	175.8
Cr	6	128.2	Tm	3	174.7
Mn	5	130.7	Yb	2	193.9
Mn	7	125.4	Yb	3	174.1
Fe	8	127.4	Lu	3	173.5
Co	9	125.2	Hf	4	158.0

续表 3 8

元素	价	半径 (pm)	元素	价	半径 (pm)
Ni	10	124.6	Ta	5	146.7
Cu	1	127.8	W	6	140.8
Zn	2	139.4	Re	7	137.5
Ga	3	135.3	Os	8	135.3
Ge	4	137.8	Ir	9	135.7
As	5	136.6	Pt	10	138.7
Se	6	141.2	Au	1	144.2
Rb	1	254.6	Hg	2	159.4
Sr	2	215.1	Tl	3	171.6
Y	3	177.3	Pb	4	175.0
Zr	4	160.2	Bi	5	168.9
Nb	5	146.8	Po	6	177.4
Mo	6	140.0	Fr	1	280.0
Tc	7	136.5	Ra	2	229.4
Ru	8	133.9	Ac	3	187.8
Rh	9	134.5	Th	4	179.8
Pd	10	137.6	Pa	5	162.6
Ag	1	144.5	U	6	154.3
Cd	2	156.8	Np	6	152.8
In	3	166.6	Pu	5	159.2
Sn	2	163.1	Am	4	173.0
Sn	4	158.0			

* 按原子序数排序，惰性气体和卤族元素未列入。

该经验公式是由那些至少有两种同素异构体的元素的原子半径数据统计而得的，显然，两种同素异构体之一应为cI2-W型，而另一种可以是cF4-Cu型或hP2-Mg型。这两种结构的原子半径是利用在同一温度下的已知膨胀系数计算而得的。对其它类型的金属元素，即如何将有任意配位数的结构的原子半径转换为配位数为12的数值，Laves(1956)在一篇有关晶体结构和原子尺寸的详细论文中建议：应乘以一个校正百分数，所用校正函数在+2.8%(对应CN8到CN12的转换)到+20%(对应CN3到CN12)之间。

在讨论原子尺寸概念的同时，有必要也考虑原子体积的概念。原子的体积 V_{at} 可以由其所在结构室温下点阵常数求得：即单胞的体积与单胞内原子数之比，有关结果可参阅King(1983)的数据表。

• p. 195 •

若考虑了结构的空间填充度之后，则可由"球形原子"的体积计算出等效原子半径：$V_{sph}=4\pi R^3/3$。

cI2-W型(CN8)结构的 $V_{sph}\approx 0.68V_{at}$，cF4-Cu型和"理想的"hP2-Mg型结构(CN12)的 $V_{sph}\approx 0.74V_{at}$。联系到前述 R_{CN12} 和 R_{CN8} 的关系，我们可以算出一种元素由CN12到CN8的同素异构转变所引起的体积 V_{at} 变化是很小的(半径的变化几乎被空间填充度的改变所抵消)。这一般是与实验结果相符的(Pearson，1972)。

由此可以看出，一个 X_nY_m 相的许多结构特征可以很方便地根据其组元金属原子的尺寸(例如表示为 R_X-R_Y 或 R_X/R_Y)来加以分析或预测(尺寸因素影响)。为对此点有更深入的理解，在此将介绍两个"定则"：Vegard定则和Bilts-Zen定则，可通用于固溶体和一定范围内的化合物。尽管这些相互不一致的定则很少与实验相吻合，但提供了近似的或有

参考价值的结果。第一个即 Vegard 定则(1921)是原子间距(或点阵参数或"平均"原子间距)的相加性定则。对两种结构相似的组元所组成的固溶体 A_xB_{1-x},该法则表示为

$$d_{AB} = x \times d_A + (1 - x) \times d_B \tag{3-9}$$

而 Biltz-Zen(1934,1956)定则却是体积的相加

$$V_{AB} = x \times V_A + (1 - x) \times V_B \tag{3-10}$$

这些定则只是在广义上被粗略地验证了(如根据化学成分来计算加权原子间距,以及讨论 Vegard 定则的预测和计算结果的偏离。见 Pearson,1972;Simon,1983)。

对合金中平均原子体积比较精确的预测还有其它几种方法。Miedema 和 Niessen(1982)用估算合金形成焓的相同模型和参数来计算原子体积和体积收缩(见 3.6.3.4 节)。Hafner(1985)提出了一个简化模型,该模型忽略元素电负性的不同而且不考虑电荷的转移。合金形成时的体积(和能量)变化基本上只与弹性作用有关。该模型很好地预测了 s 和 p 区元素间形成的合金。Merlo(1988)提出了一种经验方法。该方法考虑了 Biltz-Zen 定则的偏差并将其表征为一个与 Pauling 电负性有关的"电子转移原子参数"的函数,该方法对碱土金属和二价稀土元素间形成的二元合金系列成功地作了推算。

· p. 196 ·

实验结果对 Vegard 定则的负偏差(和体积收缩量)在某些情况下似乎是表明了强键的形成和负的形成焓(Kubaschewski,1967),但这种联系远不具有普遍性。

但在某些合金系列中,形成体积和形成焓(ΔV_{form}和 ΔH_{form})之间已被证明有某种联系(或只是一种相对趋势)。稀土合金(RE)即是如此。Gschneider(1969)提到了镧系三价元素,我们可以比较镧系元素(RE)原子体积的降低(镧系收缩)与所测相应 $REMe_X$ 化合物系列的平均原子体积的减少。如果化合物中这种减少趋势强于(弱于)金属元素,则表明从 La 到 Lu 的 $REMe_X$ 化合物的键强增加(减弱)要胜于相应金属系列,化合物形成热也会以相同的方式增加(减少)。比较时可以将化合物的单胞体积除以纯金属的原子体积。对应同一稀土元素的化合物系列将会有一个体积比率的相对范围。如果随着稀土元素的原子序数增加该值增加的话,则化合物中镧系原子收缩较纯金属中要弱,相应的形成热减少[相反地,若相对体积比降低,形成热将增加(有更负的形成焓)]。(有关例子参见 3.6.3 节和图 3-47)。

b) 空间填充系数(和曲线)

Laves(1956)和 Parthe(1961)所引入的空间填充系数的概念为研究原子尺寸和晶体结构间关系提供了一种方法。对化合物而言,该系数被定义为单胞中原子的体积与单胞体积之比

$$\varphi = \frac{(4\pi/3)\sum_i n_i R_i^3}{V_{cell}} \tag{3-11}$$

(n_i,R_i 是 i 类原子的数量和半径)。

要计算某种化合物的空间填充度,则需要知道其原子半径和点阵常数。而要绘制某晶体结构类型的空间填充曲线,只要知道单胞轴比及原子的阵点位置。该类曲线是基于原子的刚球模型:对 X—X,X—Y 和 Y—Y 原子接触的情形,单胞边长可以表示为原子半径的函数(二元系即 R_X 和 R_Y)。系数 φ 因此可以表示为 R_X/R_Y 的函数。

以 cF8-ZnS 闪锌矿型结构为例(Parthe,1964),空间填充度可以表示为

$$\varphi=\left[\frac{4\pi}{3}(4R_x^3+4R_y^3)\right]a^{-3} \tag{3-12}$$

式中,a 是立方单胞边长,R_x 和 R_y 是单胞中 a)和 c)位置(分别是 4Zn 和 4S)上原子的半径。(参见 3.5.2.3 节结构和表征。)

当占据 Zn 和 S 位置的两个原子(或更确切地讲,两个刚性球)相互接触时,两原子的半径之和一定等于体心单胞对角线长的 1/4。

$$R_x+R_y=a\sqrt{3}/4 \tag{3-13}$$

· p. 197 ·

所以单胞体积可以表示为半径之和的函数,因而有

$$\varphi=\frac{(4\pi/3)(4R_x^3+4R_y^3)}{(4^3/3\sqrt{3})(R_x+R_y)^3} \tag{3-14}$$

取半径之比 $\varepsilon=R_x/R_y$ 便得到

$$\varphi=(\sqrt{3}\pi/4)\frac{\varepsilon^3+1}{(\varepsilon+1)^3} \tag{3-15}$$

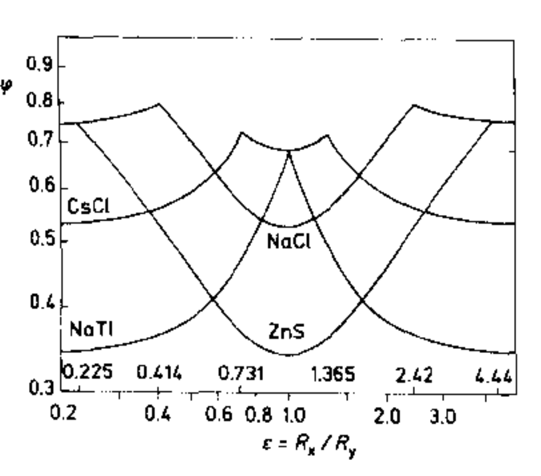


图 3-40 CsCl,NaCl,NaTl 和 ZnS 的空间填充曲线(Parthe,1961)

该方程给出了闪锌矿结构空间填充度曲线的中间部分(0.225<ε<4.44)。如图 3-40(对数坐标)。(曲线其它部分,0<ε<0.225 和 4.44<ε<∞对应于 Y—Y 原子和 X—X 原子接触的情形。)

在 φ-ε 曲线图上,每种结构类型都有自己的空间填充度曲线。但属于同一结构族的所有二元系结构的空间填充度曲线吻合于一种曲线(见 3.4.3 节)。

给定合适的 R_x 和 R_y 值后,可将给定结构的填充度曲线上的点与对应的实际化合物的值相比较。一般来讲,离子结构(和(或)化合物)相符的较好,而某些金属相的 φ-ε 值在填充度曲线的上部,说明填充较致密,而且强调缺少较确切的 X—X,X—Y 接触的原子半径(可压缩原子模型)(Pearson,1972)。

对一元系结构(元素结构)而言,若没有单胞轴比和原子阵点参数的变化,将得到单一的空间填充系数(同种结构类型与原子尺寸无关)。例如,cF4-Cu 结构有:

$$\varphi=(4\pi/3)(4R^3/a^3) \tag{3-16}$$

假定原子为刚性球,$a=2\sqrt{2}R$,则有 $\varphi=0.740$(该值是同尺寸刚球无限密堆所能得到的最大值)。常见的元素结构的空间填充度如下:

cF-Cu 型　　0.740

hP2-Mg 型　　0.740(轴比为"理想的"$c/a=1.63$ 时。如 Zn 的轴比 $c/a=1.86$ 时,$\varphi=0.65$)。

cI2-W 型　　0.680

tI4-βSn 型　　0.535

cP1-Po 型　　0.523

cF8-金刚石型　0.340

有关空间填充度概念的其它讨论和应用可参阅 Parthe(1961)，包括：三元系结构的空间填充度曲线，用填充度概念预测和分析可能的压缩结构等。

• p. 198 •

c） 约化应变系数和近邻原子图

对比中间相的空间填充度的理论曲线和实测值可以发现，原子不可压缩球体模型并不适用于金属结构。

Pearson(1972)提议用一种新的模型，使二元系 X－Y 合金的原子是可压缩的，并直至 X－X，X－Y，Y－Y 相接触为止(与结构几何特征相符)。相互接触的条件是化合物中 X－X，X－Y，Y－Y 的原子间距，d_X，d_{XY}，d_Y 分别为 $2R_X(=D_X)$，R_X+R_Y 和 $2R_Y(=D_Y)$ (R_X，R_Y，D_X，D_Y 分别是原子半径和直径)。按照 Pearson 的说法，金属原子半径的选择是要满足原子配位度要求(对比 3.6.2.4 节)。结构中所有的近邻原子的间距都可用单胞(和原子位置)参数来表示。(例如在 3.3.5.5 节和图 3-11 至图 3-13 所介绍的 XY_3 相 $AuCu_3$ 结构，该相中每个 X 原子周围在等于单胞边长 $d_X=a$ 的距离有 6 个 X 原子，而在 $d_{XY}=a\sqrt{2}/2$处有 12 个 Y 原子。)这些距离都可表示为其中一种间距的函数。以 $AuCu_3$ 型结构为例：

$$d_{XY}=d_X\sqrt{2}/2,\quad d_Y=d_X\sqrt{2}/2 \tag{3-17}$$

对应人为选择的接触原子的间距，便定义了约化应变系数。对间距 d_X 有应变系数 $S=(D_X-d_X)/D_Y$。该系数表示了原子尺寸上的压缩程度。对不同类型的原子接触，应变系数都可表示为 $\varepsilon=D_X/D_Y=R_X/R_Y$ 的函数。

• p. 199 •

在 $AuCu_3$ 型结构中，共有 X－X，X－Y，Y－Y 三种接触类型。如果 X－X 原子相接触 $d_X=D_X$，则应变系数 $S_{X-X}=(D_X-D_X)/D_Y=0$ 而与 ε 的值无关。如果 X－Y 原子相接触 $d_{XY}=d_X\sqrt{2}/2$ 将等于 $1/2(D_X+D_Y)$，因而有

$$S_{X-Y}=\frac{D_X}{D_Y}-\frac{d_X}{D_Y}=\frac{D_X}{D_Y}-\frac{d_{XY}\sqrt{2}}{D_Y}=\frac{D_X}{D_Y}-\frac{1/2(\sqrt{2})D_X+1/2(\sqrt{2})D_Y}{D_Y} \tag{3-18}$$

相反地，若考虑 Y－Y 原子相接触，则有

$$d_Y=d_X\sqrt{2}/2=D_Y;\quad d_X=D_Y\sqrt{2} \tag{3-19a}$$

$$S_{Y-Y}=\frac{D_X}{D_Y}-\frac{\sqrt{2}D_Y}{D_Y}=\frac{D_X}{D_Y}-\sqrt{2} \tag{3-19b}$$

应变系数因而可以表示为 $\varepsilon=R_X/R_Y$ 的曲线(Pearson，1972)。我们得到一组直线(见图 3-41至3-43)。作为参考的接触原子所对应的是水平置零的线，重要的只是不同直线间的相对位置(改变参考接触原子并不影响直线间的相对位置，只是整个图的旋转而已)。该图就是所谓的近邻原子图。在该图上，还可以标上相的实测值(需要由实测的 d_X，d_{XY} 等数据计算得到)。

根据 Pearson(1972)的观点，当某相的表征点较一特定的接触线较高时，那么与该线相对应的接触则被认为是压缩的(以所假定的组元 D_X 和 D_Y 为基础时)。相反，若实验点处在接触线之下，则说明这种接触实际上不存在。

图 3-41 到 3-43 描述了几种结构的数据及趋势。如具有 cF8-ZnS 闪锌矿结构的化合物(见 3.5.2.3 节)，可以看到其 X－Y(ZnS)键(对应于配位四面体)是最重要的控制结构特征的接触类型。原子半径比和电负性差别很大的不同化合物的表征点分布都很接近 X－Y 接触线(X－X，Y－Y 接触线都没有形成)。因此，这些结构应该是由(方向性的)共价 X－Y 键构织而成的。X－Y 化学键在其它一些结构中有相似的重要作用如 cF12-CaF_2 型(或反型)，cF16-Li_3Bi、hP3-CdI_2，hP8-Na_3As 等结构类型中。图 3-41 和图 3-43 给出一些更具有"金属"相的不同行为。

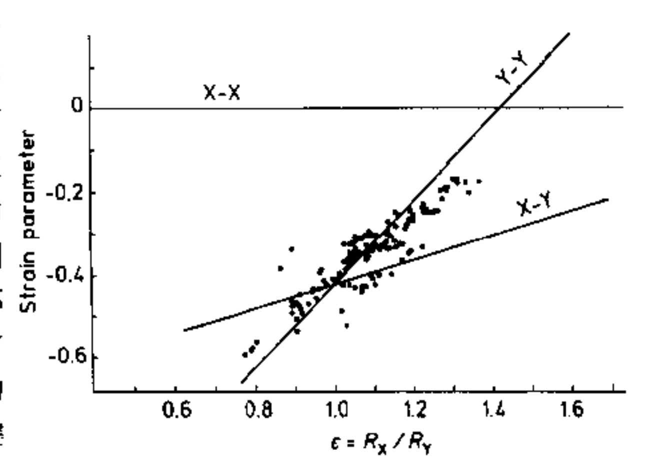


图 3-41 cP4-$AuCu_3$ 型结构化学式为 XY_3 的二元相的近邻图(pearson，1972)。直线对应不同的原子接触(如图所示)。点代表具有 $AuCu_3$ 型结构的实际相

在 $AuCu_3$ 结构近邻原子图(图 3-41)中，高配位度接触类型起主导作用。XY_2Laves 相也有相同的趋势(图 3-43 的 Cu_2Mg 结构)，而且其 X－X 接触都有一定压缩($\varepsilon>1.25$ 时 X－X 曲线明显；处在数据点之下)。Pearson(1972)曾报道了许多近邻原子图，并对其中几种结构类型作了系统分析，以说明一些因素诸如几何键因素对控制不同相的出现及其结构特征的重要性。

d) 单胞尺寸分析

在对给定结构相的尺寸特征分析讨论和重新考虑原子近邻图的优缺点之后，Pearson(1985)又提出了一种新的分析方法，该方法主要是选择由元素结构所得的 CN12 原子直径为函数

图 3-42 cF8-ZnS 型结构化学式为 MN_2 的二元相的近邻图 (Pearson，1972)

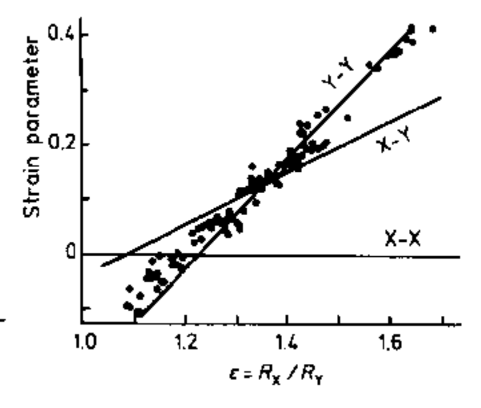


图 3-43 cF24-Cu_2Mg 型结构化学式为 XY_2 的二元相的近邻图(Pearson，1972)

变量，并在选择有关数据时要同时考虑相的组元元素所在族和周期。

· p. 201 ·

图 3-44 举例说明了这种分析方法；所考虑的相属于 tI10-$ThCr_2Si_2$ 型结构；如3.5.2.5节所介绍的，该结构含有三套不同的位置。该结构是最常见的结构类型之一。更重要的是，已有十组几乎完整的 RET_2X_2 相的数据，RE＝稀土元素，T＝Mn，Fe，Co，Ni，Cu，X＝Si 或 Ge。图 3-44 中的数据是有关 RENi2Ge2 化合物的。根据 Pearson(1985)，Pearson 和 Villars (1984)，所感兴趣的二组元之间的接触由下式所定义：

$$\Delta_{ij} = 1/2(D_i + D_j) - d_{ij} \quad (3\text{-}20)$$

式中，D_i，D_j 是原子直径，d_{ij}是 i 和 j 原子间的距离(由实验数据得到)。一般讲，Δ_{ij}随 D_{RE}线性变化(对 T 和 X 组元相同而 RE 不同的化合物而言)。

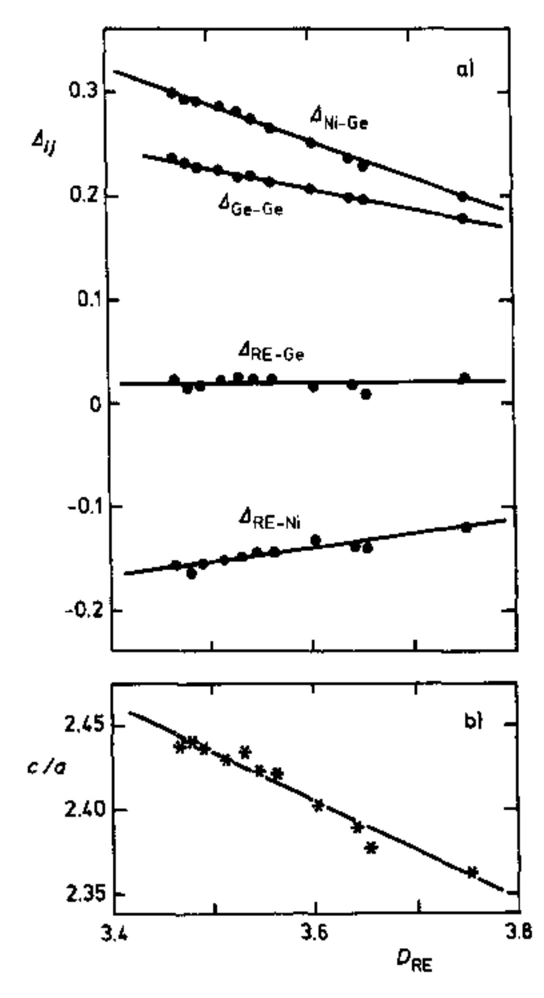


图 3-44 具有 tI10-$ThCr_2Si_2$ 结构的 $RENi_2Ge_2$ 相(RE＝稀土元素)(Pearson，1985)。(a)Δ_{ij} [$=1/2(D_i+D_j)-d_{ij}$]$-D_{Re}$关系，(b)c/a 轴比$-D_{Re}$关系

因而，可以定义一个参数 f_{ij}：

$$\Delta_{ij} = f_{ij}D_{RE} + k_{ij} \quad (3\text{-}21)$$

如果某个 f_{ij}趋近于零(如图 3-44 的 Δ_{RE-Ge})，则说明 ij 原子接触不随 D_{RE}变化，因而可以认为其是控制单胞尺寸的因素(X 和 T 相同而 RE 尺寸变化的系列相中)。在各种 RET_2X_2 相中，发现 $f_{RE-X}\approx 0$ 的有 T＝Fe，Co，Ni，Cu 和 X＝Si，Ge，而 $f_{RE-T}\approx 0$ 的有 T＝Mn。

Bazela(1987)用同种方法分析了相同元素所构成的另一化合物系列 RE-T-X(1：1：1 化合物)的化学键特征。

对金属相结构，特别是 hP57-Th_2Zn_{17}、tI26-$ThMn_{12}$和 hP6-$CaCu_5$ 型结构的尺寸分析的深入讨论可参阅 Pearson(1980)。

3.6.2.5 配位数的多种定义方法

在前几节我们已清楚地看到，确定结构中某原子的配位数在评价该原子对宏观材料特性时的贡献和了解结构本身特性方面都具有重要的作用，而且有几种性能是依赖于配位数多少的(如原子尺寸，原子价数，磁性能，稳定性和活性等)。

在许多场合，一个中心原子的配位数可以很容易地计数其近邻原子数而确定。但是，还有许多场合，这种计数方法并不太适用。有关该问题的总结性介绍可参阅 Carter (1978)，O'keeffe(1979)等。

如 Frank 和 Kasper(1958)所阐明的："配位数"一词在晶体学中有两种用法。按照第一

种方法(原则上较准确的定义),配位数(CN)是指一个原子的最近邻原子数。依据该定义,在密排六方 hP2-Mg 型结构中,除了轴比 c/a 是精确的"理想值"$\sqrt{8/3}=1.63299\cdots$时配位数为 12 外(见图 3-21),轴比为非理论值的结构中 CN 全是 6。实际上,从没有强调定义要如此准确,hP2-Mg 型结构即使其 c/a 稍偏于"理论值",仍被认为 CN 为 12,即不仅考虑了最近邻原子,也包括了稍远一点的次近邻原子。比较困难的情况是那些低对称性而配位数又较高的结构。经常遇到的是原子间距稍有差别,确定(以很准确的方式)中心原子有多少个配位原子很困难。对此,已提出了几种计算"有效"配位度的方法。

• p. 202 •

Frank 和 Kasper(1958)提出了一种计算配位数的方法是基于结构中心某原子的"畴"的概念,某原子的"畴"是一个区域,其中所有点离该原子的中心较任何其它原子都近。"畴"是一个多面体(Voronoi 多面体,Voronoi 胞,Wigner-Seitz 胞),多面体的每个面是该原子和其近邻原子的等距离的平面。(照此定义,与中心原子的畴共面的每个畴内的原子都是该原子的相邻原子。)畴多面体的面数就是相邻原子的数目:这一组相邻原子构成了所谓的"配位壳"。[显然,配位多面体的各边就是连接配位壳内每两个原子间的直线。所以,畴(Voronoi)多面体与配位多面体有双重对应关系:每一个的顶点对应于另一个的面。]

按照 Frank-Kasper 的定义,密排六方金属的配位数明确是 12,体心立方金属则应是 14。在一些复杂金属结构中,所定义的配位数一般为 14,尽管有时其最近邻原子数只有 1 或 2。

但是,如 O'Keeffe 所指出的,该定义存在一些问题(如 b. c. c. 结构的配位数为 14,高于密排结构,似乎不太合理;更难于解释的是金刚石结构所定义的配位数高达 16)。

为更好地确定配位数,又提出了其它一些方法。例如,一种简单的方法是在原子间距的排列中寻找空缺(并在该空缺处添加原子)。另一相似的方法(O'Keeffe,1979)是按原子间距增加的顺序在配位体中添加原子,直至再添加将产生非凸多面体为止。Brunner 和 Schwarzenbach(1971)建议去掉原子间距序列中最大跳缺处的配位原子(见 3.6.2.6 节)。Brunner(1977)又指出以原子间距倒数序列中的最大空缺来决定配位多面体。有的方法建议以原子间距为权重(Bhandary 和 Girgis,1977)或以 Pauling 类键强为权重(Brown 和 Shannon,1973)来计算原子的贡献。这样得到的配位数可能为非整数。

以前述 Frank-Kasper 的建议为基础,O'Keeffe(1977)建议配位原子对中心原子的 Voronoi 多面体的贡献大小与该原子所贡献面对中心的立体角大小成比例。由此,所得到的如下结构的(权重)配位数 CN 是增加的:金刚石(4.54),简单立方(6),体心立方(10.16),面心立方(12)(与堆垛密度的增加相吻合)。

• p. 203 •

基于如下的假设,Carter(1978)提出了一种更为复杂的加权方法:

一个中心原子与其第 i 个近邻原子间的作用势可用一参数 Ai 表征($\sum A_i = A_{tot}$,有限值)。

CN 作为所有 Ai 的函数应满足以下条件:

—$CN(Ai)$是无量纲的,只要有一近邻的 Ai 不是零,则 $CN(Ai)\geq 1$。

—$CN(Ai)$是 Ai 的连续函数(但其斜率不一定是)。

—若存在 N 个作用原子且其 $A_1=A_2=\cdots=A_N$ 为非零值，则 $CN(Ai)=N$。

—如果某些 Ai 不相等，则 $CN(Ai)<N$。

—如果 m 个 A_i 是相等的并占多数，而其余 $N-m$ 个 A_i 相等为少数，则有 $m<CN(A_i)<N$。

Carter 提出的定量公式是

$$1/CN = \sum[W_iA_i/\sum(W_jA_j)]^2 \tag{3-22}$$

式中，W_i 是有限权重因子，A_i 的定义和测量应包括键合强度，键合能及键合种类等。

比如，Carter 用 A_i 判据讨论了 CsCl 类结构，并用一种几何方法将加权配位数(从 8 到 14 到 6)表征为原子半径差的函数。

最后要介绍的是 Hoppe(1979，1980)所提出的"有效配位数，$ECoN_j$，被表示为原子间距的快速收敛函数。Hoppe 的方法(可能与前述 Brunner 方法有关系)是将所有近邻原子的单独贡献 $ECoN_j$ 求和而得到配位数。每个 $ECoN_j$ 的作用随着原子间距的增加而很快趋于无限小，如满足公式 $ECoN_j=\exp(1-(d_j/dm)^6)$，式中 dm 是一参考距离("平均假想原子尺寸")，可事先从结构中求得。

("有效配位数"及其与原子尺寸，键合强度，Madelung 常数等关系的讨论参见 Simon，1983。)

3.6.2.6 结构类型的原子环境分类

Daams 等人(1992)在一篇综述中对立方金属间化合物的原子几何环境作了系统的表征，从而对结构类型的划分作出重要的贡献。

他们用最大空缺定则定义原子环境(见 3.6.2.5 节)。基于 Brunner-Schwarzenbach (1971)方法，一个原子与其近邻间的所有原子间距可以表示在条形图上如图 3-14，3-18，3-20 等。(条形高度与所对应近邻原子数成正比，而原子间距表示为与最小原子间距的比率。)对许多结构而言，可以在图上看到明显的最大空缺。原子环境便是由该空缺左侧的原子所构建的。但有些场合，为使表述明确无误，则需要附加一些定则。比如，我们有时会看到两个或更多近乎相等的空缺，那么，选择时则应使给定结构中不同原子环境类型的数量最小化。同时还应保证环境多面体的凸面体特征。原子环境类型由一种编码符号来表示，该编码代表了不同顶点(配位原子)依次连接的三角形、四边形(以及五边形六边形)的数目。例如，一个四棱椎体有四个顶点连接两个三角形和一个四方形(没有五边形和六边形)，有一顶点连接四个三角形，它的编码因而是 $4^{2.1.0.0}1^{4.0.0.0}$(简写为 $4^{2.1}1^{4.0}$)。立方体的编码是 $8^{0.3}$，八面体是 $6^{4.0}$，Frank-Kasper 多面体的编码是 $12^{5.0}$，$12^{5.0}2^{6.0}$，$12^{5.0}3^{6.0}$和 $12^{5.0}4^{6.0}$(见 3.5.2.6 节和图 3-31)。

· p. 204 ·

Daams 等人(1992)分析了 Villars 和 Calvert(1985)所编录的所有立方结构类型(所有氧化物和一些原子间距不准确的结构除外)，共计 128 种结构代表了 5521 种化合物。他们的分析表明这些立方结构共有 13917 种原子环境(阵点类型)，其中 92%属于 21 种最常见的原子环境类型。

3.6.3 合金系形成化合物和结构的半经验预测

前几节已简单地介绍了相的晶体化学特征与其组元元素性质的一些关系。这些关系

是许多预测合金系中结构和(或)化合物形成的方法的基本依据。我们知道,现有的文献中越来越多的文章是预测简单和复杂体系中的化学平衡问题。该趋势的明显标志是大量有关该问题的文集、专著和期刊的出版。研究该问题的方法有多种,这里介绍 Kaufman 等的最全面总结(见 Kaufman 和 Bernstein,1970,及最近 Massalski 的讨论,1989)。

热力学方法的重要性是众所周知的:相图的热力学控制,优化和预测。如 Kaufman 和 Nesor(1973),Ansara 等(1978)所提出,由 Lukas 等(1977,1982)成功地运用的方法。预测特定合金系中中间相的形成只是计算相图和相平衡复杂问题中的最基本的步骤。

有必要指出相稳定性分析中的一些动态,(Massalski,1989)应该提及第一原理方法的重要进展和局限性(Hafner,1989;Pettifor,本卷的第二章);还应指出的是很多半经验方法也是很有效的。对预测和优化某些性能的相关数据已提出了一些方案和判据。下面将对一些基于考虑元素性质和结构形成之间关系的预测方法作扼要介绍。

• p. 205 •

3.6.3.1 稳定性曲线和结构图

已有不同的研究者力图用两维(或三维)结构图(稳定性、存在性图)去分类和归纳不同中间相的大量有关数据。这些图所选坐标都是那些看作是结构形成和稳定性决定因素的参数(通常是组元元素的性质)。

作为对该问题的基本介绍,我们选择 Darken 和 Gurry(1953)的著名的固溶体预测图。该图(图 3-45)可以包括所有的元素。两个坐标分别为原子尺寸(一般是 CN12 所对应的半径)和元素的电负性。我们知道元素电负性表是由 Pauling 首先提出的,随后又有其它的几种定义方法。讨论金属性质的最常使用的是 Teatum 等人(1968)编录的数据。对其它几种结果将在以后介绍。

在 Darken 和 Gurry 图中,要确定不同元素在某种金属中的固溶度,只要以该金属为中心(图 3-45 中为 Mo)划定某一区域即可。一般讲,溶解度越高的元素都位于该金属附近的小区域内。经验表明该区域为一椭圆(以该金属为中心),一轴向是±0.3 电负性的变化,而另一轴是±15%的原子半径差别。

• p. 206 •

有关 Darken 和 Gurry 方法预测固溶度的应用可参见 Gschneidner(1980)的综述。该文章还介绍了一种改进方法,是同时考虑金属元素的电子和晶体结构两方面的法则。

图 3-39 和图 3-46 是其它一些结构稳定图举例,这些图都被成功地用于典型合金化行为(化合物形成,结晶结构类型等)的分类。为有一个概括性的了解,现选择几种方法加以介绍。

3.6.3.2 Savitskii-Gribulya-Kiselova 方法

Savitskii 等人(1980)提出了特定结构或特定性能的中间相是否存在的计算机学习方法。该方法实际上是收集和整理各种物化系统是否具有某一性能的实验证据(采用一种简便的选择组元性能的方法)。

机器学习的结果是建立显示某种性能的模型,该性能(如特定类型的化合物形成)在元素性质的多维代表空间中形成一种分布模式。随后的模式识别即是划分已知相和预测

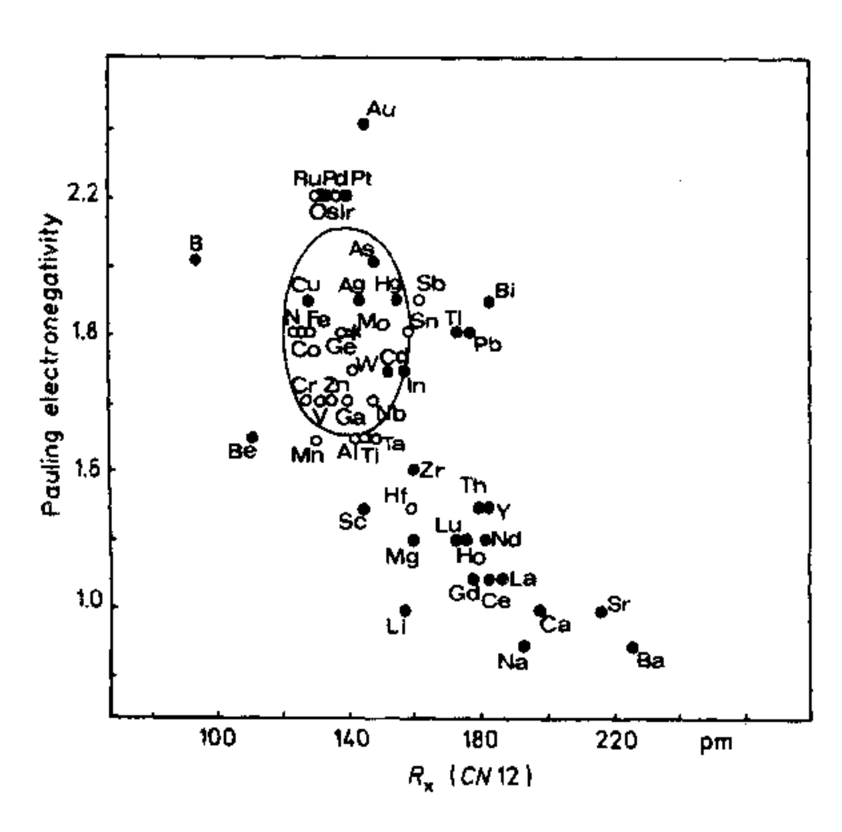


图 3-45 Mo 元素的 Darken-Gurry 图

未知相的判据。

Savitskii 所报道的应用实例是预测 Laves 相，XY_2Z_4 化合物中的 $CaCu_5$ 类相的形成等(X，Y 是任一元素，Z=O，S，Se，Te)。(选择的输入参数是组元的电子结构数据。)

3.6.3.3 Villars 和 Girgis 方法

· p. 207 ·

在分析二元结构类型(包括至少五种不同种类)时，Villars 和 Girgis(1982)发现其中 82%的结构具备下列属性：

(a) 原子间距与浓度加权半径呈线性关系。

(b) 某种结构类型的典型物质有十分相近的空间填充系数和单胞边长比 c/a(和 b/a)。

(c) 元素在周期表中的位置(s，p，d，f 区)与其在结构中等同点占位相关。

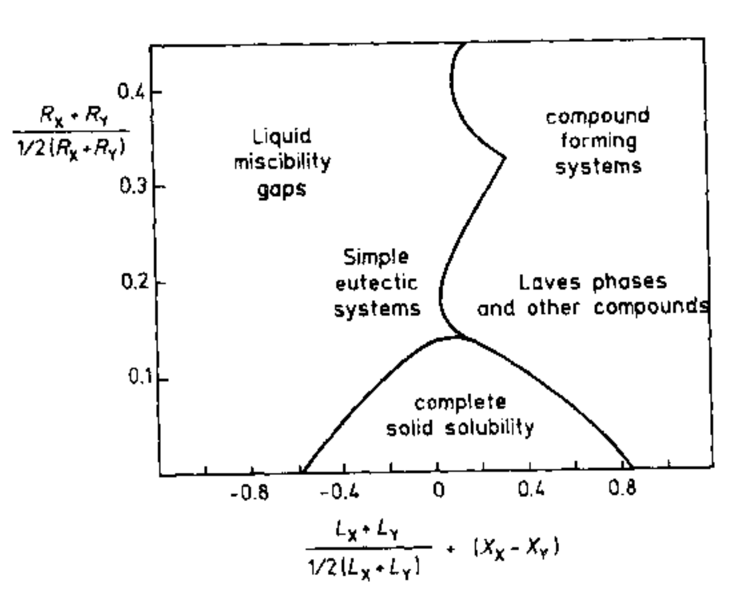


图 3-46 优先形成某种二元相图的 Kubaschewski 图(R_i、L_i 和 X_i 为元素 i 的原子半径、升华热和电负性)

(d) 属于某一结构类型的相在以元素的周期表位置为基础的等当量图上密集在一起。

这些属性被作为判据来预测二元金属间化合物的存在与否和其结构类型(和单胞特征)。

Villars(1983,1985)通过对决定二元系合金行为的相关元素特性系统分析,定义了能够区分合金系是否形成化合物的三种原子性能。

Villars(1983)还提出了一种系统的筛选方法来发现那些可以用于区分金属间化合物晶体结构的原子性能。被考虑的有182套物理性能表列举所求得的原子性能。二元相的有关数据按照模数和模数差和模数比进行了归纳整理。最后发现最有效的分类方法是用一种三维图,比如对 $x<y$ 的二元 AxBy 化合物,其三维变数如下(Villars 和 Hulliger, 1987;Villars 等人,1989):

$\sum VE$,A 和 B 元素的价电子和,定义为

$$\sum VE = [x/(x+y)]VE_A + [y/(x+y)]VE_B \tag{3-23}$$

ΔX,电负性差值,按 Martynov-Batsanov(1980)计算法有

$$\Delta X = [2x/(x+y)](X_A - X_B) \tag{3-24}$$

$\Delta(r_s+r_p)_z$,Zunger 赝势半径和之差值(Zunger,1981),定义为

$$\Delta(r_s+r_p)_z = [2x/(x+y)][(r_s+r_p)_{Z,A} - (r_s+r_p)_{Z,B}] \tag{3-25}$$

表 3-9 给出了不同元素的相关数据。

· p. 208 ·

分析了 5500 种二元化合物和合金的一些结构类型。147 种结构类型被分属于 97 种配位类型。对这些图的实际应用进行了讨论(在最适合的场合,这些不仅可以推算配位数和配位多面体,还可预测不多的可能存在的结构类型)。同时还考虑了在三元和四元系的可能应用。

· p. 209 ·

Hovestreydt(1988)的文章给出了对某些三元合金系研究的例证。与 Villars 的工作相似,建立了结构稳定性三维图。对稀土元素(RE)与过渡族金属(T)和 Ga,Si,Ge(X)间形成的等当量 RETX 化合物,所考虑的变量是,原子半径差 $r_X - r_{RE}$、T 金属的 Martynov-Batsanov 电负性,以及与 T 和 X 元素在周期表中位置有关的变量 $G_T+G_X+P_X$,G 和 P 分别是族数和周期数。对所考虑的 8 种结构类型(对应 202 种化合物),有很好的分类结果。

3.6.3.4 Miedema 理论和结构信息

Miedema 与其合作者提出了著名的合金生成能模型。只要将每个过渡族元素标注于二维坐标系中(Φ 和 n_{WS}),就可以将所有二元合金以生成热的正负区分开(Miedema, 1973)。

Niessen 等(1983)和 de Boer 等(1988)都对该模型的具体步骤作了介绍。

固体和液体二元合金的形成焓被认为与下式成正比:

$$f[-P(\Delta\Phi^*)^2 + Q(\Delta n_{WS}^{1/3})^2 - R] \tag{3-26}$$

式中,f 是浓度(和摩尔体积)相关函数,$\Delta\Phi^* = \Phi_A^* - \Phi_B^*$

表 3-9 价电子数(*VE*)、Martynov-Batsanov 电负性(X_{MB})和 Zunger 赝势半径和 R_Z(Villars,1983)

H 1																
2.10																
1.25																
Li 1	Be 2					El *VE*						B 3	C 4	N 5	O 6	F 7
0.90	1.45					X_{MB}						1.90	2.37	2.85	3.32	3.78
1.61	1.08					R_Z						0.795	0.64	0.54	0.465	0.405
Na 1	Mg 2											Al 3	Si 4	P 5	S 6	Cl 7
0.89	1.31											1.64	1.98	2.32	2.65	2.98
2.65	2.03											1.675	1.42	1.24	1.10	1.01
K 1	Ca 2	Sc 3	Ti 4	V 5	Cr 6	Mn 7	Fe 8	Co 9	Ni 10	Cu 11	Zn 12	Ga 3	Ge 4	As 5	Se 6	Br7
0.80	1.17	1.50	1.86	2.22	2.00	2.04	1.67	1.72	1.76	1.08	1.44	1.70	1.99	2.27	2.54	2.83
3.69	3.00	2.75	2.58	2.43	2.44	2.22	2.11	2.02	2.18	2.04	1.88	1.695	1.56	1.415	1.285	1.20
Rb 1	Sr 2	Y 3	Zr 4	Nb 5	Mo 6	Tc 7	Ru 8	Rh 9	Pd 10	Ag 11	Cd 12	In 3	Sn 4	Sb 5	Te 6	I 7
0.80	1.13	1.41	1.70	2.03	1.94	2.18	1.97	1.99	2.08	1.07	1.40	1.63	1.88	2.14	2.38	2.76
4.10	3.21	2.94	2.825	2.76	2.72	2.65	2.605	2.52	2.45	2.375	2.215	2.05	1.88	1.765	1.67	1.585
Cs 1	Ba 2	La 3	Hf 4	Ta 5	W 6	Re 7	Os 8	Ir 9	Pt 10	Au 11	Hg 12	Tl 3	Pb 4	Bi 5	Po 6	At 7
0.77	1.08	1.35	1.73	1.94	1.79	2.06	1.85	1.87	1.91	1.19	1.49	1.69	1.92	2.14	2.40	2.64
4.31	3.402	3.08	2.91	2.79	2.735	2.68	2.65	2.628	2.70	2.66	2.41	2.235	2.09	1.997	1.90	1.83
Fr 1	Ra 2	Ac 3														
0.70	0.90	1.10														
4.37	3.53	3.12														
		Ce 3	Pr 3	Nd 3	Pm 3	Sm 3	Eu 3	Gd 3	Tb 3	Dy 3	Ho 3	Er 3	Tm 3	Yb 3	Lu 3	
		1.1	1.1	1.2	1.15	1.2	1.15	1.1	1.2	1.15	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2	
		4.50	4.48	3.99	3.99	4.14	3.94	3.91	3.89	3.67	3.65	3.63	3.60	3.59	3.37	
		Th 3	Pa 3	U 3	Np 3	Pu 3	Am 3									
		1.3	1.5	1.7	1.3	1.3	1.3									
		4.98	4.96	4.72	4.93	4.91	4.89									

Φ_i^* 是每个元素的功函数，与电负性密切相关(但由 Miedema 所列出的值已被稍加修正，修正量约与功函数值实验误差相当)，n_{WS}是每个元素在 Wigner-Seitz 单胞边界处的电子浓度。P,Q,R 对某一族元素而言为常数(其值与元素在周期表中的位置相关)。该模型(Miedema 和 Niesson，1982)还提出金属间化合物形成时的体积变化与$(\Delta\Phi^*)\cdot[\Delta(n_{WS})^{-1}]$成正比。

尽管上述预测合金形成焓的方法只是一种经验方法，但重要的是已发现该模型符合基本的物理学原理。Chelikowsky 和 Philips(1977，1978)已对 Miedema 参数给予了量子力学的解释。

该模型也被推广应用于复杂的合金系统。一个有趣的应用是 de Boer 等人(1988)对三元化合物稳定性的讨论。例如，对 Heusler 类合金 XY_2Z 的稳定性条件从同名义成分(XY_2+Z,$X+Y_2Z$,$XY+YZ$ 等)的机械混合角度作了系统的分析并作图加以说明。

此外，Meidema 参数 $\Delta\Phi^*$，$\Delta n_{WS}^{1/3}$还被作为变量来绘制中间相的结构曲线图(Zunger，1981；Rajasekharan 和 Girgis，1983)。在 Rajasekharan 和 Girgis 的 $\Delta\Phi$ 对 $\Delta n_{WS}^{1/3}$曲线图比较好地区分了二元系的不同结构类型。该图上，Laves 相(或具有 Cr_3Si，$TiAl_3$ 等结构)所对应的点呈很好的线性分布。(而且，Laves 相的对应线和 Cr_3Si 类结构的对应线分得很开，因此几乎可将所有的 Cr_3Si 类合金从 250 种二元 Laves 合金中以及所有的 Laves 相从 90 种 Cr_3Si 类合金中很好地区分出来。)

3.6.3.5 Gschneidner 关系图

· p. 210 ·

稳定性关系图用于处理相近的合金系是非常简便而有效的。(例如，含周期表中同族元素的合金。)

稀土元素合金(尤其是三价的)即是例证。众所周知，该系元素的某些性能变化具有明显的规律。此时，原子序数本身即可作为一简单有效的化学参数。对一些由相似元素(如三价稀土元素)所形成的合金系列，系统地分析其晶体结构(和相图)已总结出许多经验法则和理论规律。[如 Gschneidner(1969，1971)对该领域作了综述性的讨论；Yatsenko(1979，1983)，Colinet(1984a，b)分析了合金热力学问题；Massalski(1989)的文章讨论这些规律在合金相图评估上的应用；Parthe 和 Chabot(1984)，Rogl(1984)，Iandelli 和 Palenzona(1979)对晶体化学作了系列的描述。此外，Sereni(1984)对稀土金属自身的性能作了讨论。]上述特征作为判据已被用于评估和预测相图和相结构。图 3-47 举例说明了这种典型趋势和相互关系。Saccone 等(1990)给出了其应用特例(Pm—合金的预测)。

Guillermet 等人(1991，1992)对其它系列的相似化合物的研究(包括过渡族金属氮化物、硼化物等的结合能及热力学性能，原子平均体积等)，是系统表征选定相系列及应用特殊的外推和内插法预测某些性能的又一例证。

· p. 211 ·

3.6.3.6 Pettifor 化学标度和结构图

我们已看到，前述对晶体结构(和其它相特征)的唯象分类方法，都是选择几种原子物理性能为坐标来绘制(二维、三维)稳定性图，如选用电负性，原子半径，价电子数等性能之

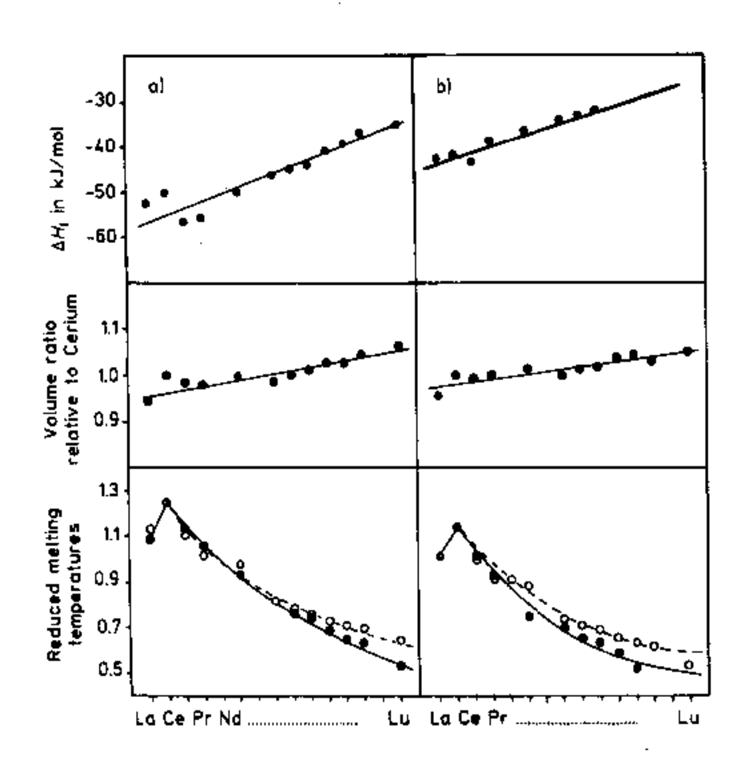


图 3-47 某些稀土合金的 Gschneidner 图。(a)$REIn_3$ 化合物,(b)$RETl_3$ 化合物。报道了作为 RE 原子序数函数的以下数据。形成焓、相对于 Ce 的体积比(见 3.6.2.4)和约化熔点 T_R[相的熔点和相关稀土金属熔点的比(Kelvin/Kelvin)]。(•)实验值;(°)对具有恒定熔点的化合物的计算值 T_R。所有曲线均表明,随着原子序数增加,相稳定性降低

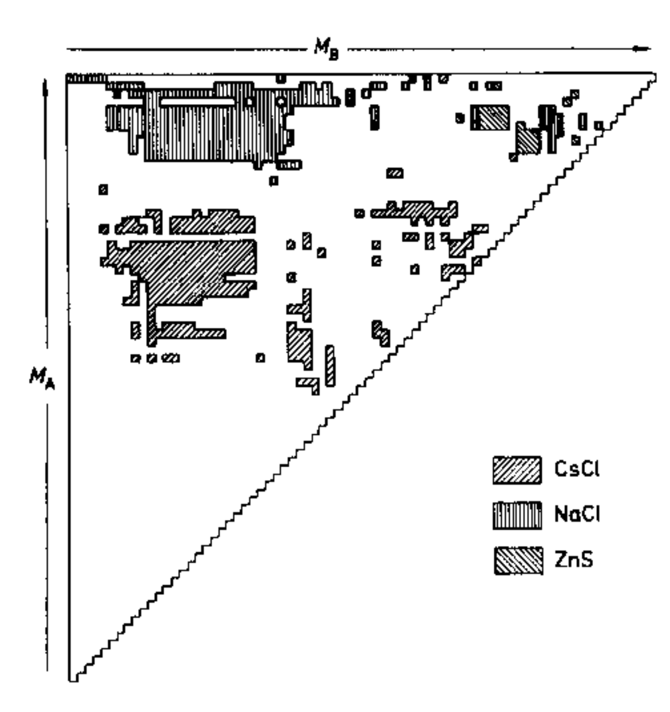


图 3-48 AB 化合物的 Pettifor 图。元素均按 Mevdleev 数排列。显示出 NaCl、CsCl 和立方 ZnS 的存在区域(见第二章图 2-2,2-4 和 2-5)

差、之和、之比为参量。但是,如 Villars 等(1989)所强调的,这些变量并不是都能将化学性质不同的原子很清楚地区分开来。一般都没有完全考虑 s,p,d 电子键合行为的差别[但 Savitskii 等人(1980)提出的计算机识别方法在输入有关物理化学系统的基础数据时,考虑了不同原子的电化学成分差别]。

为了强调元素的化学性质并简化其表征方法,Pettifor(1984,1985,1986)(本卷第二章)提出了一个新的化学标度(chemical scale)概念(χ),将所有元素沿简单轴向顺序排列(见表 3-1)。元素的化学标度可由其顺序号所代表(即所谓的 Mendeleev 数 M)。该 M 数(当然,不同于原子序数)从电负性最小的

元素开始 He1,Ne2,…到电负性最大的元素结束 N100,O101,F102 到 H103。

对 X_nY_m(成分比为 $n:m$)二元化合物(和合金),可得到二维 χ_X,χ_Y,(或 M_X,M_Y)图(见图 3-48 和第 2 章的图 2-2,2-4 和 2-5)。结果表明利用元素的这种顺序数,可以很好地将不同当量成分的二元化合物按结构类型分开($n:m=1:1,1:2,1:3,1:4\cdots,1:13,2:3,2:5,\cdots,2:17,3:4\cdots$等)(Pettifor,1986)。Villars 等(1989)还对 Pettifor 图补充了几种新的当量成分。

• p. 212 •

Pettieor(1988a,b)还将这些图推广应用于某些三元合金系统。比如,可以用按成分平均的 Mendeleev 数表征伪二元,三元和四元合金。所有这些图都清楚地给出了某当量成分所对应的结构稳定区,从而便于发现具有特定结构的三元或四元新合金[相应地,具有潜在的特殊性能和应用(Pettifor,1988a,b)]。

3.7 参考文献

Ansara, I., Bernard, C., Kaufman, L., Spencer, P. (1978), *CALPHAD 2*, 1–15.

Bazela, W. (1987), *J. Less-Common Metals* 133, 193–200.

Beaudry, B. J., Gschneidner Jr., K. A. (1978), in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 1: Gschneidner Jr., K. A., Eyring, L. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 173–232.

Bhandary, K. K., Girgis, K. (1977), *Acta Cryst. A 33*, 903.

Biltz, W. (1934), *Raumchemie der Festen Stoffe*, Voss-Verlag, Leipzig.

Brown, I. D., Shannon, R. D. (1973), *Acta Cryst. A 29*, 266–280

Brunner, G. O. (1977), *Acta Cryst. A 33*, 226.

Brunner, G. O., Schwarzenbach, D. (1971), *Z. Krist. 133*, 281–292.

Carter, F. L. (1978), *Acta Cryst. B 34*, 2962–2966.

Chelikowsky, J. R., Phillips, J. C. (1977), *Phys. Rev. Lett. 39*, 1687.

Chelikowsky, J. R., Phillips, J. C. (1978), *Phys. Rev. B 17*, 2453.

Colinet, C., Pasturel, A., Percheron-Guegan, A., Achard, J. C. (1984a), *J. Less-Common Metals 102*, 167.

Colinet, C., Pasturel, A., Percheron-Guegan, A., Achard, J. C. (1984b), *J. Less-Common Metals 102*, 239.

Corbett, J. D. (1985), *Chem. Rev. 85*, 383–397.

Daams, J. L. C., Villars, P., Van Vucht, J. H. N. (1991), *Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phase*. Materials Park, OH: ASM International.

Daams, J. L. C., van Vucht, J. H. N., Villars, P. (1992), *J. Alloys and Compounds 182*, 1–33.

Darken, L. S., Gurry, R. W. (1953), *Physical Chemistry of Metals*. New York: McGraw-Hill.

deBoer, F. R., Boom, R., Mattens, W. C. M., Miedema, A. R., Niessen, A. K. (1988), *Cohesion in Metals. Transition Metal Alloys*. Amsterdam: North Holland.

Donnay, J. D. H., Hellner, E., Niggli, A. (1964), *Z. Krist. 120*, 364–374.

Dwight, A. E. (1974), *Proc. 11th Rare Earth Res. Conf. 1974, Oct. 7–10, Traverse City, MI, U.S.A.* p. 642.

Elliott, R. P. (1965), *Constitution of Binary Alloys, 1st Supplement*. New York: McGraw-Hill.

Ferro, R., Girgis, K. (1990), *J. Less-Common Metals 158*, L41–L44.

Flieher, G., Völlenkle, H., Nowotny, H. (1968a), *Monatsh. Chemie 99*, 877.

Flieher, G., Völlenkle, H., Nowotny, H. (1968b), *Monatsh. Chemie 99*, 2408.

Frank, F. C., Kasper, J. S. (1958), *Acta Cryst. 11*, 184–190.

Frank, F. C., Kasper, J. S. (1959), *Acta Cryst. 12*, 483–499.

Franzen, H. F. (1986), *Physical Chemistry of Inorganic Crystalline Solids*. Berlin: Springer.

Frevel, L. K. (1985), *Acta Cryst. B 41*, 304–310.

Girgis, K. (1983), in: *Physical Metallurgy*: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 220–269.

Girgis, K., Villars, P. (1985), *Monatsh. Chemie 116*, 417–429.

Grin', Yu. N., Akselrud, L. G. (1990), *Acta Cryst. A 46*, Suppl., C-338.

Grin', Yu. N., Yarmolyuk, Ya. P., Gladyshevskii, E. I. (1982), *Sov. Phys. Cryst. 27*, 413–417.

Gschneidner Jr., K. A. (1969), *J. Less-Common Metals 17*, 1–12.

Gschneidner Jr., K. A. (1980), in: *Theory of Alloy Phase Formation*: Bennett, L. H. (Ed.). Proceedings 108th AIME Annual Meeting, New Orleans, USA, February 19–20, 1979, pp. 1–39.

Gschneidner Jr., K. A., McMasters, O. D. (1971), *Monatsh. Chemie 102*, 1499.

Guillermet, A. F., Grimvall, G. (1991), *J. Less-Common Metals 169*, 257–281.

Guillermet, A. F., Frisk, K. (1992), *Proceedings of CALPHAD XXI, June 14–19, Jerusalem, Israel*, p. 38.

Guinier, A., Bokij, G. B., Boll-Dornberger, K., Cowley, J. M., Durovic, S., Jagodzinski, H., Krishna, P., De Wolff, P. M., Zvyagin, B. B., Cox, D. E., Goodman, P., Hahn, Th., Kuchitsu, K., Abrahams, S. C. (1984), *Acta Cryst. A 40*, 399–404.

Hägg, G. (1931), *Z. Phys. Chem. B 12*, 33.

Hafner, J. (1985), *J. Phys. F 15*, L43–L48.

Hafner, J. (1989), in: *The Structures of Binary Compounds*, Vol. 2 of *Cohesion and Structure*: de Boer, F. R., Pettifor, D. G. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 147–286.

Hahn, T. (Ed.) (1989), *International Tables for Crystallography*, Vol. A. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

Hansen, M., Anderko, K. (1958), *Constitution of Binary Alloys*. New York: McGraw-Hill.

Hawthorne, F. C. (1983), *Acta Cryst. A 39*, 724–736.

Hellner, E. E. (1979), *The Frameworks (Bauverbände) of the Cubic Structure Types*. Vol. 37 of *Structure and Bonding*. Berlin: Springer.

Hoffmann, R. (1987), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26*, 846–878.

Hoffmann, R. (1988), *Solids and Surfaces*. New York: VCH Publishers.

Hoppe, R. (1979), *Z. Krist. 150*, 23.

Hoppe, R., Meyer, G. (1980), *Z. Metallkd. 71*, 347.

Hyde, B. G., Andersson, S. (1989), *Inorganic Crystal Structures*. New York: Wiley.

Hovestreydt, E. (1988), *J. Less-Common Metals 143*, 25–30.

Hume-Rothery, W. (1926), *J. Inst. Metals 35*, 295–307.

Hume-Rothery, W., Mabbott, G. W., Channel Evans, K. M. (1934), *Phil. Trans. Roy. Soc. A 233*, 1.

Hume-Rothery, W. (1967), in: *Phase Stability in Metals and Alloys*: Rudman, P. S., Stringer, J.,

Jaffee, R. I. (Eds.). New York: McGraw-Hill, pp. 3 23.

Iandelli, A., Palenzona, A. (1979), in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare earths*, Vol. 2: Gschneidner Jr., K. A., Eyring, L. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1–54.

Jagodzinski, H. (1954), *Acta Cryst. 7*, 17–25.

Jeitschko, W., Parthé, E. (1967), *Acta Cryst. 22*, 417.

Jensen, W. B. (1984), in: *Communicating Solid-State Structures to the Uninitiated*. Rochester: Institute of Technology.

Jensen, W. B. (1989), in: *The Structures of Binary Compounds*, Vol. 2: *Cohesion and Structure*: de Boer, F. R., Pettifor, D. G. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 105–146.

Kaufman, L., Bernstein, H. (1970), *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Vol. 4: *Refractory Materials*. New-York: Academic Press.

Kaufman, L., Nesor, H. (1973), *Ann. Rev. Mater. Sci.*, Vol. 3: R. Huggins (Ed.), pp. 1.

King, H. W. (1983), in: *Physical Metallurgy*: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 37–72.

Klee, H., Witte, H. (1954), *Z. Phys. Chem. 202*, 352.

Kripyakevich, P. I. (1963), A Systematic Classification of Types of Intermetallic Structures, *J. Struct. Chem. 4*, 1–35.

Kripyakevich, P. I. (1976), *Sov. Phys. Cryst. 21*, 273–276.

Kripyakevich, P. I., Gladyshevskii, E. I. (1972), *Acta Cryst. A 28*, Suppl., S97.

Kripyakevich, P. I., Grin', Yu. N. (1979), *Sov. Phys. Cryst. 24*, 41–44.

Kubaschewski, O., Evans, E. L. (1958), *Metallurgical Thermochemistry*. London: Pergamon Press.

Kubaschewski, O. (1967), in: *Phase Stability in Metals and Alloys*: Rudman, P. S., Stringer, J., Jaffee, R. I. (Eds.). New York: McGraw-Hill, pp. 63–83.

Landolt-Börnstein Tables (1971), *Structure Data of Elements and Intermetallic Phases*, Vol. 6: Hellwege, K.-H., Hellwege, A. M. (Eds.). Berlin: Springer.

Latroche, M., Selsane, M., Godart, C., Schiffmacher, G., Thompson, J. D., Beyerman, W. P. (1992), *J. Alloys and Compounds 178*, 223–228.

Laves, F. (1930), *Z. Krist. 73*, 303.

Laves, F. (1956), in: *Theory of Alloy Phases*. Cleveland, OH: American Society for Metals, pp. 124–198.

Laves, F. (1967), in: *Phase Stability in Metals and Alloys*: Rudman, P. S., Stringer, J., Jaffee, R. I. (Eds.). New York: McGraw-Hill, pp. 85–99.

Laves, F., Witte, H. (1936), *Metallwirtschft 15*, 840–842.

Leigh, G. J. (Ed.) (1990), *Nomenclature of Inorganic Chemistry. Recommendations 1990*. Oxford: Blackwell Scientific Publications.

Lima-de-Faria, J., Figueiredo, M. O. (1976), *J. Solid State Chem. 16*, 7.

Lima-de-Faria, J., Figueiredo, M. O. (1978), *Garcia de Orto, Ser. Geol. 2*, 69.

Lima-de-Faria, J., Hellner, E., Liebau, F., Makovicky, E., Parthé, E. (1990), *Acta Cryst. A 46*, 1 11.

Lukas, H. L., Henig, E.-Th., Zimmermann, B. (1977), *CALPHAD 1*, 225.

Lukas, H. L., Weiss, J., Henig, E.-Th. (1982), *CALPHAD 6*, 229.

Machatschki, F. (1938), *Naturwissenschaften 26*, 67–87.

Machatschki, F. (1946), *Grundlagen der Allgemeinen Mineralogie und Kristallchemie*. Berlin: Springer, pp. 146–190.

Machatschki, F. (1947), *Monatsh. Chem. 77*, 333–342.

Machatschki, F. (1953), *Spezielle Mineralogie auf Geochemischer Grundlage*. Wien: Springer, pp. 1–11; pp. 298–353.

Mandelbrot, B. (1951), *C. R. Acad. Sc. Paris 232*, 1638–1640.

Marazza, R., Rossi, D., Ferro, R. (1980), *J. Less-Common Metals 75*, P25–P28.

Marazza, R., Rossi, D., Ferro, R. (1988), *J. Less-Common Metals 138*, 189–193.

Martynov, A. I., Batsanov, S. S. (1980), *Russian J. Inorg. Chem 25*, 1737–1739.

Massalski, T. B. (1989), *Metall. Trans. 20 A*, 1295.

Massalski, T. B. (Ed.) (1990), *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 1–3, 2nd ed.: Okamoto, H., Subramanian, P. R., Kacprzak, L. (Eds.). Metals Park, OH: American Society for Metals.

Merlo, F. (1988), *J. Phys. F: Met. Phys. 18*, 1905–1911.

Miedema, A. R. (1973), *J. Less-Common Metals 32*, 117–136.

Miedema, A. R., Niessen, A. K. (1982), *Physica 114 B*, 367–374.

Moffatt, W. G. (1986), *The Handbook of Binary Phase Diagrams*, Vol. 1–5. Schenectady, N.Y.: Genium.

Mooser, E., Pearson, W. B. (1959), *Acta Cryst. 12*, 1015.

Niessen, A. K., de Boer, F. R., Boom, R., de Chatel, P. F., Mattens, W. C. M., Miedema, A. R. (1983), *CALPHAD 7*, 51–71.

Niggli, P. (1945), *Grundlagen der Stereochemie*. Basel: Birkhäuser, p. 125.

Niggli, P. (1948), *Gesteine und Minerallagerstätten*, Vol. 1, Basel: Birkhäuser, pp. 42–99.

O'Keeffe, M. (1979). *Acta Cryst. A 35*, 772–775.

Pani, M., Fornasini, M. L. (1990), *Z. Krist. 190*, 127–133.

Parthé, E. (1961), *Z. Krist. 115*, 52–79.

Parthé, E. (1963), *Z. Kristallogr. 119*, 204–225.

Parthé, E. (1964), *Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures*. New York: Gordon and Breach.

Parthé, E. (1969), in: *Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases*: Giessen, B. C. (Ed.). New York: Plenum Press, p. 49.

Parthé, E. (1980), *Acta Cryst. B 36*, 1–7.

Parthé, E. (1980), "Valence and Tetrahedral Structure Compounds", in: *Summer School on Inorganic Crystal Chemistry, Geneva*: Parthé, E. (Ed.).

Parthé, E. (1991), *J. Phase Equilibria 12*, 404–408.

Parthé, E., Chabot, B. (1984), in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 6: Gschneidner Jr., K. A., Eyring, L. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 113–334.

Parthé, E., Gelato, L. M. (1984), *Acta Cryst. A 40*, 169–183.

Parthé, E., Chabot, B. A., Cenzual, K., (1985), *Chimia 39*, 164–174.

Pauling, L. (1932), *J. Am. Chem. Soc. 54*, 35–70.

Pauling, L. (1947), *J. Amer. Chem. Soc. 69*, 542.

Pearson, W. B. (1967), *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Vol. 2. Oxford: Pergamon Press.

Pearson, W. B. (1972), *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. New York: Wiley-Interscience.

Pearson, W. B. (1980), *Z. Kristallogr. 151*, 301–315.

Pearson, W. B. (1985), *J. Less-Common Metals 114*, 17–25.

Pearson, W. B., Villars, P. (1984), *J. Less-Common Metals 97*, 119.

Pettifor, D. G. (1984), *Solid State Communications 51*, 31.

Pettifor, D. G. (1985), *J. Less-Common Metals 114*, 7.

Pettifor, D. G. (1986), *New Scientist, May 29*, 48.

Pettifor, D. G. (1986), *J. Phys. C 19*, 285.

Pettifor, D. G. (1988a), *Physica B 149*, 3–10.

Pettifor, D. G. (1988b), *Materials Science and Technology 4*, 675–692.

Petzow, G., Effenberg, G. (Eds.) (1990), *Ternary Alloys*. Weinheim, FRG: VCH.

Rajasekharan, T., Girgis, K. (1983), *Physical Review B 27*, 910–920.

Reehuis, M., Jeitschko, W., Möller, M. H., Brown, P. J. (1992), *J. Phys. Chem. Solids 53*, 687–690.

Rogl, P. (1984), in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 6: Gschneidner Jr., K. A., Eyring, L. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 335–523.

Rogl, P. (1985), *J. Less-Common Metals 110*, 283–294.

Rogl, P. (1991), in: *Inorganic Reactions and Methods*, Vol. 13: Hagen, A. (Ed.). New York: VCH-Publishers, pp. 85–167.

Rossi, D., Marazza, R., Ferro, R. (1979), *J. Less-Common Metals 66*, P17–P25.

Saccone, A., Delfino, S., Ferro, R. (1990), *CALPHAD 14*, 151–161.

Samson, S. (1967), *Acta Cryst. 23*, 586.

Samson, S. (1969), in: *Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases*. Giessen, B. C. (Ed.). New York: Plenum Press, pp. 65–106.

Savitskii, E. M., Gribulya, V. B., Kiselyova, N. N. (1980), *J. Less-Common Metals 72*, 307–315.

Schwomma, O., Nowotny, H., Wittmann, A. (1964a), *Monatsh. Chemie 95*, 1538.

Schwomma, O., Preisinger, A., Nowotny, H., Wittmann, A. (1964b), *Monatsh. Chemie 95*, 1527.

Schubert, K. (1964), *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*. Berlin: Springer.

Sereni, J. G. (1984), *J. Phys. Chem. Solids 45*, 1219–1223.

Shoemaker, C. B., Shoemaker, D. P. (1969), in: *Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases*: Giessen, B. C. (Ed.). New York: Plenum Press, pp. 107–139.

Shunk, F. A. (1969), *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Supplement. New York: McGraw-Hill.

Simon, A., (1983), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22*, 95–113.

Smith, J. F. (Ed.) (1989), *Phase Diagrams of Binary Vanadium Alloys*. Metals Park, OH: American Society for Metals.

Szytula, A. (1992), *J. Alloys and Compounds 178*, 1–13.

Teatum, E. T., Gschneidner Jr., K. A., Waber, J. T. (1968), Compilation of Calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behavior of the Elements in Binary Alloy Systems, *Report LA-4003, UC-25, Metals, Ceramics and Materials, TID-4500*, Los Alamos Scientific Laboratory.

Vegard, L. (1921), *Z. Phys. 5*, 17.

Villars, P. (1983), *J. Less-Common Metals 92*, 215–238.

Villars, P. (1985), *J. Less-Common Metals 109*, 93–115.

Villars, P., Calvert, L. D. (1985), *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Vol. 1–3, 1st ed. Metals Park, OH: American Society for Metals.

Villars, P., Calvert, L. D. (1991), *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Vol. 1–4, 2nd ed. Metals Park, OH: American Society for Metals.

Villars, P., Girgis, K. (1982), *Z. Metallkde. 73*, 455–462.

Villars, P., Hulliger, F. (1987), *J. Less-Common Metals 132*, 289.

Villars, P., Mathis, K., Hulliger, F. (1989), in: *The Structures of Binary Compounds*, Vol. 2: *Cohesion and Structure*: de Boer, F. R., Pettifor, D. G. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, 1–103.

Wells, A. F. (1970), *Models in Structural Inorganic Chemistry*. London: Oxford University Press.

Wenski, G., Mewis, A. (1986), *Z. Anorg. Allg. Chem. 543*, 49–62.

Westbrook, J. H. (1977), *Metall. Trans. A 8 A*, 1327–1360.

Westgren, A. F., Phragmen, G. (1926), *Z. Metallkd. 18*, 279.

Yatsenko, S. P., Semyannikov, A. A., Semenov, B. G., Chuntonov, K. A. (1979), *J. Less-Common Metals 64*, 185.

Yatsenko, S. P., Semyannikov, A. A., Shakarov, H. O., Fedorova, E. G. (1983), *J. Less-Common Metals 90*, 95.

Zen, E-an (1956), *Amer. Min. 41*, 523.

Zhdanov, G. S. (1945), *C. R. Acad. Sc. USSR 48*, 39–42.

Zintl, E., Woltersdorf, G. (1935), *Z. Elektrochem. 41*, 867.

Zipf, G. K. (1949), *Human Behavior and the Principle of Least Effort*. New York: Addison-Wesley.

Zvyagin, B. B. (1987), *Sov. Phys. Crystallogr. 32 (3)*, 394–399.

Zunger, A. (1981), in: *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. 1: O'Keeffe, M., Navrotski, A. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 73–135.

一般阅读资料

Hahn, T. (Ed.) (1989), *International Tables for Crystallography*. Dordrecht: Kluwer.

Hyde, B. G., Andersson, S. (1989), *Inorganic Crystal Structures*. New York: Wiley.

Jensen, B. (1989), in: *The Structures of Binary Compounds*, Vol. 2: *Cohesion and Structure*: de Boer, F. R., Pettifor, D. G. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 105–146.

Massalski, T. B. (1989), *Metall. Trans. 20 A*, 1295.

Parthé, E. (1990), in: *Elements of Inorganic Structural Chemistry*: Sutter-Parthé, K. (Ed.). Geneva.

Pearson, W. B. (1972), *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. New York: Wiley-Interscience.

Schubert, K. (1964), *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*. Berlin: Springer.

Villars, P., Calvert, L. D. (1991), *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Vols. 1–4, 2nd ed., and *Atlas of Crystal Structure Types*, Vols. 1–4. Metals Park, OH: American Society for Metals.

Westbrook, J. H. (1977), *Metall. Trans. 8 A*, 1327–1360.

· p. 215 ·

附录 A

结构系列可以按其(a)基本组成部分(fragment)的种类和(b)构建方法来分类。(a)均匀的交互生长(intergrowth)结构是由相同的基本组成部分构成的,而非均匀交互生长结构是由属于不同母结构的不同组元(segments)(成分和/或配位状态不同)构成。(b)交互生长结构可以是一维(线性),二维或三维结构系列。线性系列是二维无限的母结构基本单元(层板)在某一方向上的一维堆垛。二维交互生长系列则由一些一维基本单元(无限长的棒、柱)聚合(aggregtions)而成,而三维交互生长系列则是由(零维有限的)母结构团(blocks)在三维方向堆垛而成。

附录 B

结构系列一般用普通的化学式来表示。例如,$Me_{m+n}X_{5m+3n}Y_{2n}$可以是 $CaCu_5$ 型和 $CeCo_3B_2$ 型层板所构成的交互生长结构系列的整体表示式。(对 hP6-$CaCu_5$ 及其有序变体 $CeCo_3B_2$,见 3.5.2.2 节)。属该系列的结构有:hP12-$CeCo_4B$(对应 $m=1$,$n=1$),hP18-$Ce_3Co_{11}B_4$($m=1$,$n=2$),hP24-$Ce_2Co_7B_3$($m=1$,$n=3$),hP18-$Nd_3Ni_{13}B_2$($m=2$,$n=1$)和 hP30-$Lu_5Ni_{19}B_6$($m=2$,$n=3$)。这些结构例证了特定系列中各成员化合物具有相似的化学性质。一般讲,交互生长结构系列的成员化合物在同一(二元或三元)合金系统中有代表物。在同一合金系中(或化学上相近的系统中)也可能存在母结构的代表物。基于交互生长概念的晶体化学表征的吸引力正在于此。

4 非晶态和熔融态合金的结构

Peter Lamparter and Siegfried Steeb
Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für
Werkstoffwissenschaft, Stuttgart, Federal Republic of Germany
(徐祖雄译 朱逢吾校)

目录

符号与缩语表

$A(Q)$	散射振幅
c	原子份数浓度
D	原子直径
D_c	系数行列式
D_s	分形维数
$f(Q)$	原子散射长度
G	Gibbs 自由能
$g(k)$	归一化的分布函数
$G(R)$	双体相关函数
H	焓
$I(Q)$	散射强度
k	玻尔兹曼常量
$\boldsymbol{k}_0, \boldsymbol{k}$	入射和散射射线的波矢
$M(t,T)$	弛豫参数
N	表观配位数
n	原子数
$\boldsymbol{Q}, Q$	散射矢量和其模数
$\boldsymbol{R}$	原子位置
R	距离
$\tilde{R}$	摩尔气体常数
R_c	化学有序的相关长度
R_G	Guinier 半径
R_s	区域半径
R_t	拓扑有序的相关长度
$RDF(R)$	径向分布函数
$-S$	Porod 斜率
$S(Q)$	结构因数
S^X	过稳定性
T	温度
T_c	临界温度
t	退火时间
V	体积
V_m	摩尔体积
v	体积分数
$\bar{v}$	粘度
Y	堆积分数
Z	配位数

α	Warren-Cowley 短程有序参数
δ	散射长度密度
$\varepsilon=(T-T_c)/T_c$	约化温度
η	Cargill-Spaepen 短程有序参数
χ_T	等温压缩率
λ	波长
ν,γ	临界指数
ρ_0	单位体积原子数
$\rho(R)$	密度分布函数
ρ_{el}	电阻率
σ_{el}	电导率
σ_{HS}	硬球直径
θ	膨胀因数
2θ	散射角
A-L	Aschcroft-Langreth 表述
B-T	Bhatia-Thornton 表述
CSRO	化学短程有序
DRPHS	硬球随机密堆
EXAFS	扩展 X 射线吸收边精细结构
FIM	场离子显微术
F-Z	Faber-Ziman 表述
HNC	超网链近似
LMS	劳厄单色散射
MC	Monte Carlo 计算
MD	分子动力学计算
MSA	平均球近似
NMR	核磁共振
O-Z	Ornstein-Zernike
SANS	小角中子散射
SAXS	小角 X 射线散射
SCD	立体化学模型
TEM	透射电镜术
TPP	三棱柱堆积
TSRO	拓扑短程有序
XANES	X 射线吸收近边结构

• p. 220 •

4.1 引　　言

在物质状态的分类中，液态和非晶态可归类为气态和晶态物质之间的状态。人们常常通过与气体和晶体的对比来描述它们的特性。它们与周期性有序的晶体不同之处在于缺少长程有序，这与完全无序的气体相似。另一方面，在几个原子间距的范围内，液体和非晶固体有明显的有序效应。在原子的可移动性方面，液体接近于气体，而非晶固体接近于晶体。由于存在局域结构，常用的"无序体系"一词易引起某些误解，因而，我们更偏爱采用非晶体系一词。事实上，在讨论非晶材料的结构特性时，人们更多地使用"有序"一词，而不是"无序"一词。注意区分两种有序——拓扑有序和化学有序。在单组元体系里仅存在前一种有序，而后者在合金里是十分重要的有序。

非晶体系结构的复杂本质是非晶理论发展比较迟缓的原因。与亚稳非晶体系相反，液体通常处于热力学平衡状态，故其理论的基础是统计力学原理。有关液体的评述可参见 March (1968)，Faber(1972)，Croxton(1975)和 Shimoji(1977)编写的教科书。自 1930 年人们开始采用 X 射线实验研究熔融金属的结构(Debye 和 Menke，1930)。

非晶态金属，即金属玻璃是较新的一类非晶材料。第一个金属玻璃，即 Ni-P 系金属玻璃是 Brenner 和 Riddell 在 1947 年采用电化学沉积法制备的(Brenner 和 Riddell，1947)。Duwez 及其合作者发现，采用快淬法可以由熔体制备金属玻璃，这使人们对这些新材料的兴趣日益增长(Klement 等，1960；Duwez 和 Willens，1963)。非晶金属作为一种特殊的物质状态，为科学工作者提供了一个实验研究和理论探讨的新课题。金属玻璃也是令人感兴趣的实用材料。非晶材料由于其独特的力学、电学和磁学性能往往优于晶态材料，正日益获得广泛的工业应用。在过去几十年内，已举行了若干有关液体和非晶金属的国际会议：液体和非晶金属会议 LAM(Brookhaven，1966；东京，1972；Bristol，1976；LAM Ⅳ，Grenoble，1980；LAM Ⅴ，Los Angeles，1983；LAM Ⅵ，Garmisch-Partenkirchen，1986；LAM Ⅶ，京都，1989；LAM Ⅷ，Vienna，1992)。急冷金属会议 RQM(亚稳金属合金，Brela，1970；RQM Ⅱ，Cambridge，Mass，1975；RQM Ⅲ，Brighton，1978；RQM Ⅳ，Sendai，1981；RQM Ⅴ，Würzburg，1984；RQM Ⅵ，Montreal，1987；RQM Ⅶ，Stockholm，1990)。非晶态材料会议 NCM(NCM1 和 NCM2，Cambridge，1976 和 1982；NCM3，Grenoble，1985；NCM4，Oxnard，1988；NCM5，Sendai，1991)。

• p. 221 •

原子级结构是理解液态和非晶态物质本质的基础。本章着重从实验角度概述了该领域里有关金属玻璃研究的现状，而理论工作仅作为必要的补充。目的仅在于举例说明基本原理，而不是对现有数据给以全面的论述。

液态金属和非晶金属具有很多共同的结构特性。然而，两者间也有若干特有的差异，因此把它们分在不同的节中讨论。

4.2　非晶体系结构的基本描述方程

本节综述了表征非晶材料结构特点的基本方程。这里仅仅讨论其静态现象，而与时间

有关的现象，例如扩散和集团激发（需要用非弹性实验研究），不属于本节内容，也不打算详尽地介绍方程推导过程，而仅仅勾画出推导过程的某些关键之处，其目的在于能理解非晶合金结构的描述特点。这些方程的全面论述可以参见文献：Huijibern（1978）和 Wagner（1978）。

双体分布函数 $g(R)$ 和结构因数 $S(Q)$ 是两个基本函数。前者描述了原子的配置，后者是 $g(k)$ 的傅里叶变换，并可通过衍射实验测量。这两个函数在本质上包含着相同的结构信息，但他们侧重了结构的不同方面。在很多场合下，常采用结构因数，而不是双体分布函数来描述结构特性。

4.2.1 单组元体系

设一个原子位于相对于原点的 R 处（图 4-1）。波矢为 $\boldsymbol{k}_0$ 的入射波在此原子上产生波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的散射波，其振幅为

$$A(\boldsymbol{Q}) = f(Q)\exp[-i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}] \tag{4-1}$$

$\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0$ 是散射矢量。对于弹性散射，即没有能量转递的过程，

$$|\boldsymbol{k}| = |\boldsymbol{k}_0| = 2\pi/\lambda$$

并且

$$|\boldsymbol{Q}| = Q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\Theta \tag{4-2}$$

式中，λ 是辐射波长，2Θ 是散射角。$f(Q)$ 是一个孤立原子的散射振幅，也叫做散射长度或散射因数，它体现了一个原子与辐射的相互作用。这种作用与辐射类型有关，对于 X 射线和电子，随散射矢量 $\boldsymbol{Q}$ 的增加而单调下降；而对于中子，这种作用与 $\boldsymbol{Q}$ 无关。在以下的方程里，$f(Q)$ 随 Q 的变化忽略不计。对于原点原子的散射（见图 4-1），相因数 $\exp[-i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}]$ 和相角 $\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}$ 取决于路径差 $(\lambda/2\pi)(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{R})$。

· p. 222 ·

n 个原子集合体的散射波振幅为

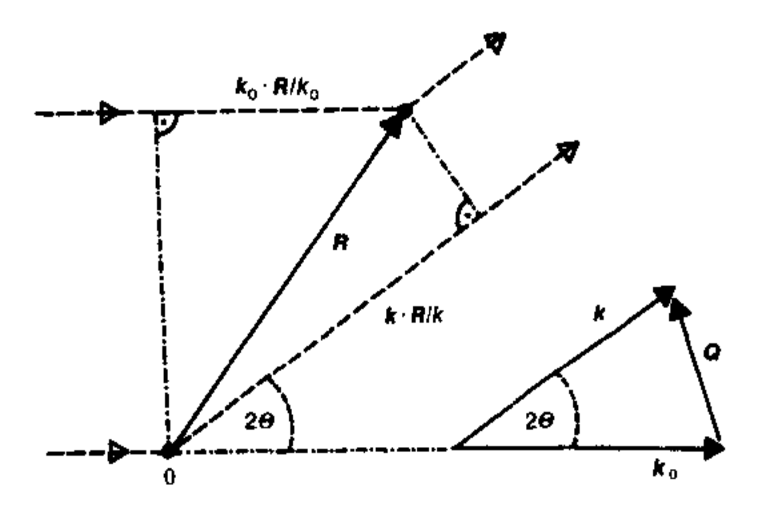


图 4-1 路径差示意图。一个原子在原点，另一个在 R 处，其散射波矢分别为 $k=k_0=2\pi/\lambda$，两者的路径差为 $[\lambda/(2\pi)(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{R})]$

$$A(\boldsymbol{Q}) = \sum_{\nu}^{n} f_\nu \exp[-i\boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{R}_\nu] \tag{4-3}$$

其强度为

$$\begin{aligned} I(\boldsymbol{Q}) &= |A(\boldsymbol{Q})|^2 \\ &= \left| \sum_{\nu}^{n} \sum_{\mu}^{n} f_\nu f_\mu \exp[-i\boldsymbol{Q} \cdot (\boldsymbol{R}_\nu - \boldsymbol{R}_\mu)] \right| \end{aligned} \tag{4-4}$$

上式清楚地表示，在以记录强度信息为主的衍射实验中，是用原子对 $\nu-\mu$，即用双体相关来描述结构。更高级的相关，如三体相关，虽然包含有三维空间结构（例如键角）的重要信息，但在衍射实验中是不可探知的。

对于单组元体系，把 $\nu=\mu$ 的项分离出来，得到下式：

$$I(\boldsymbol{Q}) = nf^2 \left\langle \left| \left(1 + \sum_{\mu}^{n-1} \exp[-i\boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{R}_{0\mu}] \right) \right| \right\rangle \tag{4-5}$$

在上式中、求和 $\sum_{\gamma}$ 可用对各种原子组态（每种情况都设原点位于中心原子 ν，用 $R_{\nu\mu} = R_{0\mu}$ 表示）的空间（和时间）平均值（用 $\langle \cdots \rangle$ 表示）的 n 倍代替。在非晶体系里，对于某一个选定的中心原子 ν，其结构是逐点变化的。式(4-5)表明，衍射的结果造成结构的空间平均，以下，$\boldsymbol{R}_{0\mu}$ 将用 $\boldsymbol{R}$ 代替。但必须记住，必有一个原子设定在 $\boldsymbol{R}=0$ 处。

对一个中心原子的近邻求和 $\sum_{\mu}$，进行平均，可以代之以对该体系整个体积 v 的积分：

$$I(\boldsymbol{Q}) = nf^2 (1 + \int_{v} \rho(\boldsymbol{R}) \exp[-i\boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{R}] d\boldsymbol{R}) \tag{4-6}$$

上式中，离中心原子距离为 $\boldsymbol{R}$ 处单位体积内的原子数用密度分布函数 $\rho(\boldsymbol{R})$ 代表。这是一个统计值，代表了一个概率函数。

如果非晶体系的结构是各向同性的，则 $\rho(\boldsymbol{R})$ 不依赖于 $\boldsymbol{R}$ 的方向，即 $\rho(\boldsymbol{R})=\rho(R)$。式(4-6)中的 $d\boldsymbol{R}=R^2 dR d\varphi d\theta$，对两个角坐标 φ 和 θ 进行积分，就可得出下面的标量表达式：

$$I(Q) = nf^2 \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi R^2 [\rho(R) - \rho_0] \frac{\sin QR}{QR} dR \right\} \tag{4-7}$$

• p. 223 •

上式中与平均原子密度 $\rho_0 = n/V$ 有关的贡献已去除，它是整个体系的体散射，并且集中在原入射线内（即零角散射）。

定义结构因数为

$$\begin{aligned} S(Q) &= \frac{I(Q)}{nf^2} \\ &= 1 + \int_0^\infty 4\pi R^2 [\rho(R) - \rho_0] \frac{\sin QR}{QR} dR \end{aligned} \tag{4-8}$$

式(4-8)表述了 $\rho(R)$ 到 $S(Q)$ 的傅里叶变换，并能反演为

$$\rho(R) = \rho_0 + \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty Q^2 [S(Q) - 1] \frac{\sin QR}{QR} dQ \tag{4-9}$$

式(4-8)和(4-9)是非晶体系衍射的基本方程，通过傅里叶变换将散射强度和原子分布联系起来。

$S(Q)$是漫散射函数,它由第一峰和随后的阻尼振荡组成(例如,4.5.1 节中的图 4-37)。随散射矢量Q的增大,$S(Q)$逐渐趋向于1。实际上,$S(Q)$的测量范围仅限于最大可测Q值,因此,通过傅里叶变换由$S(Q)$计算$\rho(R)$时,将产生所谓的截断误差,$\rho(R)$的实验曲线上有附加的非物理振荡(伪振荡)。在最近邻峰之前的小R区域里,$\rho(R)$在理论上应为零,因而,伪振荡易于识别。然而,在较大R处,这种伪振荡叠加在物理振荡上。此外,$\rho(R)$的峰,除了其固有的峰宽外,还受到展宽影响。当前,要得到一个可靠的实验,$S(Q)$必须记录到足够大的Q值处,使式(4-9)中的函数$Q^2[S(Q)-1]$小到足以可忽略的地步。

密度分布函数$\rho(R)$围绕其平均原子密度ρ_0上下波动。这说明在一个非晶体系里存在某种程度的拓扑有序。顺序的多个极大值表明,近邻原子可以分别归属于第1,2,…配位壳层。然而,与晶态材料相反,这种指认不是唯一的,因为在极大值之间的$\rho(R)$不为零。因而,位于某个极小值附近的原子很难归属于某一确定的壳层。在较大距离处,原子位置在空间上不相关,因而$\rho(R)$接近于平均值ρ_0,归一化双体分布函数$g(R)=\rho(R)/\rho_0$也变为1。在最小距离R_{min}以下,$\rho(R)$为零,因为两个原子受排斥力影响仅能接近到某一距离。

除了$\rho(R)$和$g(R)$,还可应用其它定义的原子分布函数,例如$G(R)=4\pi R[\rho(k)-\rho_0]$=双体相关函数,尽管他们没有提供任何新的结构信息。无需知道体系的平均密度ρ_0,只要将式(4-9)简单地重新安排后,即可由$S(Q)$的傅里叶变换直接得到$G(R)_0$,因此,$G(R)$虽然没有明确的物理意义,但仍被经常采用。此外,在$R<R_{min}$处,$G(R)$为$-4\pi R\rho_0$,因此由$G(R)$可估算出未知ρ_0值。

$\mathrm{RDF}(R)=4\pi R^2\rho(R)=R\cdot G(R)+4\pi R^2\rho_0$=径向分布函数。$\mathrm{RDF}(R)\mathrm{d}R$代表了在距离$R$处厚度为$\mathrm{d}R$的球壳内的总原子数。$\mathrm{RDF}(R)$围绕$4\pi R^2\rho_0$上下振荡。

由分布函数可得到下列结构参数:

• p. 224 •

最近邻间距,通常取为$g(R)$或$G(R)$最大主峰的位置R^I。术语"最近距离"有某种误导之意,因为R^I只是最可几距离,一般它比最近可能距离R_{min}大5%-10%。

配位数Z^I可由$\mathrm{RDF}(R)$对主峰积分求得

$$Z^I = \int_{R_1}^{R_u} 4\pi R^2\rho(R)\mathrm{d}R \tag{4-10}$$

式中,R_1和R_u定义了第一配位壳层的范围。如上所述,配位壳层范围并不是明确无异的,因而积分上限R_u(它代表了第一壳层与第二壳层的分界值)的选取有些任意性。这就引发一些问题。常采用高斯函数进行曲线拟合。但请注意,应采用$g(R)$进行高斯曲线拟合,因为$g(R)$的主峰比较对称,而$G(R)$和$\mathrm{RDF}(R)$的主峰右侧较宽。由于这些不确定性,求出的配位数精度为10%的量级。

另一个重要的结构参数是最近邻分布的宽度ΔR^I,它可用$\rho(R)$主峰的半高处全宽度量。在非晶合金里,ΔR^I由结构无序宽度ΔR^I_s和热无序宽度ΔR^I_{th}两部分组成:

$$(\Delta R^I)^2 = (\Delta R^I_s)^2 + (\Delta R^I_{th})^2 \tag{4-11}$$

最后一个参数是拓扑有序的相关长度R_t。与第一极大值振幅相比,相关函数$G(R)$的振荡低于某一值处的距离有时取做为R_t。也可以根据 Scherer 公式,由结构因数$S(Q)$第一极大值的半高处全宽计算R_t:

$$R_t = 2\pi/\Delta Q^I \tag{4-12}$$

4.2.2 二元体系

对于 K 种组元的体系，其结构的表述更为复杂，需要 $K(K+1)/2$ 个偏结构因数或偏双体相关函数。下面我们仅限于分析二元体系，因为只需三个偏函数讨论其主要特点。衍射方程的推导，原则上与单元系相同，因而在此不再详细重复，仅给出直观的处理方法。近几年里一直采用两种不同的方法表征非晶合金的结构。一种基于原子对的概念，另一种基于局域密度和浓度的概念。这两种方法是互补的，因此，同时采用这两种方法可更深入理解合金体系的结构。

4.2.2.1 原子对描述方法(Faber-Ziman 表述)

Faber 和 Ziman(1965)指出，二元体系 A-B 的衍射实验中，全结构因数 $S^{FZ}(Q)$是三个 F-Z 偏结构因数 S_{ij}的加权之和：

$$S^{FZ}(Q)=\frac{c_A^2f_A^2}{\langle f\rangle^2}S_{AA}(Q)+\frac{c_B^2f_B^2}{\langle f\rangle^2}S_{BB}(Q)+2\frac{c_Ac_Bf_Af_B}{\langle f\rangle^2}S_{AB}(Q) \tag{4-13}$$

式中，$\langle f\rangle=c_Af_A+c_Bf_B$。

• p. 225 •

相应地，全双体分布函数 $g^{FZ}(R)$是三个加权 F-Z 偏双体分布函数 g_{ij}之和：

$$g^{FZ}(R)=\frac{c_A^2f_A^2}{\langle f\rangle^2}g_{AA}(R)+\frac{c_B^2f_B^2}{\langle f\rangle^2}g_{BB}(R)+2\frac{c_Ac_Bf_Af_B}{\langle f\rangle^2}g_{AB}(R) \tag{4-14}$$

式中，$g_{AB}(R)=g_{BA}(R)$。

这些关系式表明，$i-j$ 原子对里的 i 类原子给全结构函数的贡献正比于其浓度 c_i 和散射因数 f_i(归一化到平均散射因数$\langle f\rangle$)。

在 Faber-Ziman 表述里，全结构因数定义为

$$S^{FZ}(Q)=\frac{I(Q)/n-[\langle f^2\rangle-\langle f\rangle^2]}{\langle f\rangle^2} \tag{4-15}$$

式中，$\langle f^2\rangle=c_Af_A^2+c_Bf_B^2$。

在这个定义中，已去除了下面的劳厄单色散射项：

$$\text{LMS}=\langle f^2\rangle-\langle f\rangle^2=c_Ac_B(f_A-f_B)^2 \tag{4-16}$$

尺寸相同的两种原子统计分布时，LMS 散射事实上与结构无关。然而，有序效应和尺寸效应将引起劳厄项的振荡，在 4.2.2.2 节中将对此加以阐述。

采用 Faber-Ziman 表述时，结构因数 $S(Q)$和相关函数(全量和偏量)的总变化趋势与单组元体系的相似，在大 Q 和 R 处，都趋于常数 1。

结构因数和双体分布函数之间的关系(无论是全量还是偏量)都与单组元体系相同，符号相同的傅里叶变换关系[式(4-8)和(4-9)]，只不过式中的偏函数 $\rho(R)$必须替换为 $\rho_{ij}(R)/c_j=\rho_0g_{ij}(R)$。

$\rho_{ij}(R)$代表离中心 i 类原子距离 R 处的单位体积内的 j 类原子数，在较大距离处它趋于接近 $c_j\rho_0$。

另一种原子分布可定义为

$$G_{ij}(R)=4\pi\rho_0R[g_{ij}(R)-1] \tag{4-17}$$

$$\mathrm{RDF}_{ij}(R) = 4\pi R^2 \rho_{ij}(R) = c_j[RG_{ij}(R) + 4\pi R^2 \rho_0] \tag{4-18}$$

偏配位数 Z_{ij}可由 $\rho_{ij}(R)$按式(4-10)求得。

有一点十分重要,即对于多组元体系,全函数 $S(Q)$和 $g(R)$与组元的散射因数有关,因而亦与衍射实验中所用的辐射有关。所以,由全函数估算的结构参数,即最近邻距离和配位数也依赖于散射因数,故通常并无明确的物理意义。如果将 $g_{ij}(R)=\rho_{ij}(R)/(\rho_0 c_j)$和 $g(R)=\rho(R)/\rho_0$ 代入式(4-14)中,再乘以 $4\pi R^2$,并从 $R=R_1$ 积分到 $R=R_u$,我们就得到了表观配位数 N^I 和偏配位数 Z_{ij}之间的关系式

$$N^I = \frac{c_A f_A^2}{\langle f \rangle^2} Z_{AA} + \frac{c_B f_B^2}{\langle f \rangle^2} Z_{BB} + 2\frac{c_A f_A f_B}{\langle f \rangle^2} Z_{AB} \tag{4-19}$$

上式中采用"表观"一词意味着 N^I 依赖于散射因数,即与辐射类型有关。

仅当尺寸效应不大时,即三个偏 $g_{ij}(R)$的第一极大值恰好落入同一个积分范围 $R_1 < R < R_u$ 内,这个关系式才有物理意义。

• p. 226 •

要想建立表观最近邻距离(取为 $g(R)$的最大值处 R^I)和三个距离 R_{AA}、R_{BB}、R_{AB}之间的关系,则更为复杂,在许多情况下这是不可能的。

详细研究二元体系结构的目的在于,确定完备的三个偏结构因数和相关函数。

通常,描述非晶态二元合金原子有序的方法是将两种组元原子在统计分布时的结构参数与该合金的结构参数进行对比。统计分布模型的定义不是唯一的。在严格意义上来说,它需要原子有相同的直径。但业已提出几种可以考虑尺寸效应的模型。例如,采用适当的原子直径,并设不同原子对 A－A、B－B 和 A－B 之间的化学作用无差别,通过模型计算(见 4.4.5)就可模拟一个统计参考合金的结构。

短程有序参数是用于表述合金有序度的最常用参数。由偏配位数,已定义了第一配位壳层的 Warren-Cowley 短程有序参数 α^1(Cowley,1950;Warren,1969),并首先以式(4-20)的形式应用于非晶态材料(Steeb 和 Hezel,1966)

$$\alpha^1 = 1 - \frac{Z_{AB}}{C_B Z} \tag{4-20}$$

式中,Z=总配位数。对于统计分布的情况,$Z_{AB}=C_B Z$,故 α^1 为零。对于异类配位择优的情况,$Z_{AB}>C_B Z$,因而 $\alpha^1<0$。对于同类配位择优的情况,$\alpha^1>0$。极端情况下 $\alpha^1=+1$,此时合金完全偏聚分离成两种组元($Z_{AB}=0$)。对于 α^1 为负值的合金,若 C_A 很小,当 $Z_{AA}=0$ 即 $Z_{AB}=z$ 时,α^1 达到最小值,即 $\alpha^1=-C_A/C_B$。在 C_A 浓度较高时,最小的可能 $\alpha^1>-C_A/C_B$,因为即使对于很强的异类配位,Z_{AA}也不可能等于零(Spaepen 和 Cargill,1985)。

在两种原子直径明显不同的合金里,A 原子的总配位数和 B 原子的总配位数不再相同,$Z_A=Z_{AA}+Z_{AB}\neq Z_B=Z_{BB}+Z_{BA}$。因而,对于中心原子 A 和 B 的两种短程有序参数也不相同。

对于 $Z_A\neq Z_B$,Cargill 和 Spaepen(1981)提出另一种短程有序参数的定义

$$\eta^1 = \frac{Z_{AB}}{Z_{AB}^{st}} - 1 \tag{4-21}$$

根据熵的原理,上式中两种原子统计分布的配位数 Z_{AB}^{st}定义为

$$Z_{AB}^{st} = \frac{c_B Z_A Z_B}{c_A Z_A + c_B Z_B} \tag{4-22}$$

显然，这样定义的 η^{J} 的符号与相应的 α^{J} 的符号[见式(4-20)]相反。对于化合物型合金 η^{J} 为正，并且当 $Z_{AB}=Z_A$ 时达到最大的可能值

$$\eta^{J}_{max} = \frac{c_A Z_A}{c_B Z_B} \tag{4-23}$$

式中，$c_A Z_A < c_B Z_B$。实际上，我们常采用相对短程有序参数 $\eta^{J}_{rel}=\eta^{J}/\eta^{J}_{max}$。

· p. 227 ·

在所谓 Aschcroft-Langreth 表述里，用原子对表述结构，定义了另一种全结构因数(Aschcroft 和 Langreth，1967)

$$S^{AL}(Q) = \frac{I(Q)}{n\langle f^2\rangle} \tag{4-24}$$

在 A-L 表述里，使用了其定义不同于 F-Z 表述的另一组偏原子对结构因数。但这些偏结构因数与下一节将介绍的 Bhatia-Thornton 表述不同，并没有增加任何新的信息，故在此不再加以介绍[可参看 Huijben(1978)和 Waseda(1980)的教科书]。

4.2.2.2 数密度和浓度描述法(Bhatia-Thornton 表述)

为了描述二元非晶合金的结构，Bhatia 和 Thornton(1970)引入了一种辅助表述法，即采用局域原子数密度 $n(R)$ 和局域浓度 $C(R)$ 作为基本参数。密度和浓度都分别围绕其平均值 ρ_0 和 C 涨落，他们证明，采用这两种涨落之间的距离相关性可以表示衍射强度。全结构因数的定义与 Aschcroft 和 Langreth 最早提出的定义相同[$S^{BT}(Q)=S^{AL}(Q)$]，是三个 Bhatia-Thornton 偏结构因数的加权之和：

$$S^{BT}(Q) = \frac{\langle f\rangle^2}{\langle f^2\rangle}S_{NN}(Q) + \frac{c_A c_B(\Delta f)^2}{\langle f^2\rangle}S_{CC}(Q) + 2\,\frac{\langle f\rangle\Delta f}{\langle f^2\rangle}S_{NC}(Q) \tag{4-25}$$

式中，$\Delta f=f_A-f_B$。

采用这种表述，原子有序效应可被分解为拓扑效应和化学效应：

$S_{NN}(Q)$=拓扑短程有序(TSRO)结构因数。它描述了密度涨落之间的相关性。

$S_{CC}(Q)$=化学短程有序(CSRO)结构因数。它描述了浓度涨落之间的相关性。

$S_{NC}(Q)$=尺寸效应结构因数。它描述了密度涨落和浓度涨落之间的交叉相关性。

在实空间里，三个 Bhatia-Thornton 偏相关函数为

$$\begin{aligned} G_{NN}(R) &= 4\pi R[\rho_{NN}(R) - \rho_0] = 4\pi\rho_0 R[g_{NN}(R) - 1] \\ G_{CC}(R) &= 4\pi R\rho_{CC}(R) = 4\pi\rho_0 R g_{CC}(R) \\ G_{NC}(R) &= 4\pi R\rho_{NC}(R) = 4\pi\rho_0 R g_{NC}(R) \end{aligned} \tag{4-26}$$

通过下面的傅里叶反演，它们与结构因数联系起来：

$$G_{ij}(R) = \frac{2}{\pi}R\int Q^2[S_{ij}(Q) - \delta_{ij}]\frac{\sin QR}{QR}\mathrm{d}Q \tag{4-27}$$

式中，δ_{ij} 是 Kronecker 符号($i=j$ 时 $\delta_{ij}=1$，$i\neq j$ 时 $\delta_{ij}=0$)。

当然，F-Z 和 B-T 这两组偏相关函数不是独立的，可以相互转换

$$\begin{aligned} G_{NN} &= c_A^2 G_{AA} + c_B^2 G_{BB} + 2c_A c_B G_{AB} \\ G_{CC} &= c_A c_B[G_{AA} + G_{BB} - 2G_{AB}] \\ G_{NC} &= c_A c_B[c_A(G_{AA} - G_{AB}) - c_B(G_{BB} - G_{AB})] \end{aligned} \tag{4-28}$$

这些关系式说明了 B-T 相关函数的物理意义(见图 4-13)。

• p. 228 •

密度密度相关函数 $G_{NN}(R)$描述了一个中心原子周围的近邻原子分布，而不考虑其化学性质。原则上，这个函数的意义等同于单组元体系的双体相关函数，它对散射的贡献 $S_{NN}(Q)$也十分相似，主峰在 Q^l 处，并伴有阻尼振荡。

浓度浓度相关函数 $G_{CC}(R)$包括同类原子对和异类原子对两者的符号相反的贡献。对于一个统计合金，这些贡献相互抵消，因而 $G_{CC}=0$。相应的偏结构因数 $S_{CC}=1$。此种情况下，S_{CC}对强度的贡献构成劳厄单色衍射 $LMS=c_Ac_B(\Delta f)^2$。

对于异类配位为主的合金，即所谓化合物型合金，在第一配位壳层里 G_{AA}为主，因而 $G_{CC}<0$。在第二壳层，同类次近邻为主，故 $G_{CC}>0$。而在第三壳层又是 $G_{CC}<0\cdots$。这就使 $G_{CC}(R)$的周期大于 $G_{NN}(R)$的周期。因此，在比 Q^l 主峰的散射矢量更小的 Q^r 处，散射贡献 $S_{CC}(Q)$出现一个小峰。在提出 B-T 表述之前，曾认为实测全结构因数主峰之前的这个"超前峰"(prepeak)是化合物形成倾向的证据(Steeb 和 Entress，1966)。由于 $S_{CC}(Q)$的振荡，式(4-25)里 Laue 项的调制在 $Q\rightarrow 0$ 时将降至 $c_Ac_B(\Delta f)^2/\langle f^2\rangle$以下。

对于有偏聚倾向，即最近邻以同类原子对 A－A 和 B－B 为主的情况，$G_{CC}(R)$为正，并随 R 增大而逐渐趋于零。但在趋于小 Q 值时，相应的散射贡献 $S_{CC}(Q)$反而出现增长，这就是所谓的小角散射效应。

$G_{CC}(R)$随 R 增大而逐渐衰减，这可用浓度涨落的相关长度表征。$S_{CC}(Q)$的重要特征取决于合金里择优配位的类型。因此，在许多情况下，不必傅里叶变换，不必知道各偏结构因数，仅用全结构因数就可以对 CSRO 效应的类型和强度进行分类。但必须注意，CSRO 对全结构因数的贡献要加权重$(\Delta f)^2$，因而，研究者必须通过选择合适的衬度反差(见§4.3)，来保证两种组元散射因数之间有足够的差别。

如果合金中两种原子的原子体积相同，则密度浓度相关函数 $G_{NC}(R)$为零。否则，一个 A 原子和一个 B 原子同时换位，会影响局域原子密度。这意味着，密度和浓度的涨落不是独立的，而有某种程度的相关性。没有任何择优化学作用，但有尺寸效应的合金中，除了振荡的 $G_{NC}(R)$函数外，还有振荡的 $G_{CC}(R)$函数。如果设式(4-28)中 G_{ij}函数有高度相同的极大值，但极大值位于不同的 R_{ij}处，就可以看出这种情况下的总体特性。

Warren-Cowley 定义的短程有序参数 α^l 也可以得自 B-T 偏分布函数(Ruppersberg 和 Egger，1975)：

• p. 229 •

$$\alpha^l=\frac{\int_{R_i}^{R_{ij}}4\pi R^2\rho_{CC}(R)\mathrm{d}R}{\int_{R_i}^{R_{ij}}4\pi R^2\rho_{NN}(R)\mathrm{d}R} \tag{4-29}$$

式中，积分上下限对应 $\rho_{NN}(R)$主最大值的第一配位壳层范围。对于化合物型体系，$\rho_{CC}(R)<0$，因而 $\alpha^l<0$。

4.2.2.3 扩展涨落

本节中给出的方程常用来描述大于几个原子间距尺度上的结构特征。B-T 偏结构因

数的长波波长限取决于子系统(比几个原子间距范围大得多的子系统)里数密度均方涨落 $\langle(\Delta n)^2\rangle$ 和浓度均方涨落 $\langle(\Delta c)^2\rangle$。对于处于热平衡态的非晶合金,这些波长限也与热力学性质有关

$$S_{NN}(0) = \langle(\Delta n)^2\rangle/\langle n\rangle = \rho_0 kT\chi_T + \theta^2 S'_{CC}(0) \quad (4\text{-}30)$$

$$S'_{CC}(0) = \langle n\rangle\langle(\Delta c)^2\rangle = kT[\delta^2 G/\delta c^2]^{-1} \quad (4\text{-}31)$$

$$S_{NC}(0) = \langle\Delta n\Delta c\rangle = -\theta S'_{CC}(0) \quad (4\text{-}32)$$

式中,

$S'_{CC}(Q)=c(1-c)S_{CC}(Q)$,

k=常量,

T=温度,

χ_T=等温压缩率,

$\theta=(\delta_V/\delta_C)/V_m$=膨胀因数,

V_m=摩尔体积

G=每个原子的吉布斯自由能,自由能项可表示为

$$\frac{\delta^2 G}{\delta c^2} = \frac{kT}{S'_{CC}(0)} = S^* + \frac{kT}{c(1-c)} \quad (4\text{-}33)$$

式中 S^* 是过稳定性函数(Darken,1967)。对于随机合金,$S^*=0$,因而 $S'_{CC}(0)=c(1-c)$。对于化合物型合金,$S^*>0$,$S'_{CC}(0)\ll c(1-c)$;而对于偏聚型合金,$S^*<0$,$S'_{CC}(0)>c(1-c)$。化合物型 A—B 合金的极端情况就是原子形成稳定的分子。这种情况下,在比几千原子间距大的子系统里,没有浓度涨落,因为比值 C_A/C_B 是常量。因此,在式(4-31)中 $\Delta c=0$ 从而 $S'_{CC}(0)=0$。

全结构因数的长波波长限为

$$S^{BT}(0) = \frac{\langle f\rangle^2}{\langle f^2\rangle}\rho_0 kT\chi_T + \frac{[\rho\langle f\rangle - (f_A - f_B)]^2}{\langle f^2\rangle}S'_{CC}(0) \quad (4\text{-}34)$$

在偏聚合金的小角衍射研究里,有时认为这个关系式也适用于 $Q>0$,就能由实测小 Q 值处的 $S^{BT}(Q)$ 估算出 $S'_{CC}(Q)$。

非晶合金不处于热力学平衡。然而,对于由急冷液体获得的这种合金,仍然常常采用热力学关系,把液体结构的冻结温度当作玻璃转变温度。

在偏聚型熔融合金里,常常用 Ornstein-Zernike(1918)效应来描述长程涨落(例如见 Stanley,1971):

$$S^{OZ}_{CC}(Q) = S_{CC}(0)/(1 + R_c^2 Q^2) \quad (4\text{-}35)$$

$$4\pi R^2 \rho^{OZ}_{CC}(R) = RS_{CC}(0)R_c^{-2}\exp[-R/R_c] \quad (4\text{-}36)$$

• p. 230 •

式中,R_c=相关长度。在临界点附近,在二元相图的液相线温度 T_c 以上,$S'_{CC}(0)$ 和 R_c 的变化如下:

$$S'_{CC}(0,T) = kT\varepsilon^{-\gamma} \quad (4\text{-}37)$$

$$R_c = R_{CO}\varepsilon^{-\nu} \quad (4\text{-}38)$$

式中,$\varepsilon=(T-T_c)/T_c$,是约化温度,γ 和 ν 是所谓的临界指数,按不同的理论可以计算出它们的值。

在固态非晶合金里可存在各种不同的非平衡扩展涨落，引起小角散射效应。这种涨落主要取决于样品的制备条件和热历史。当然，用一组普遍方程描述各种样品中各种可能类型的涨落是不可能的。非均匀性的最简单例子是界限分明的粒子分布在基体中，例如，非晶合金中的晶粒。众所周知的小角散射方程也适用于强度 $I(Q)$ 的分析(见 Guinier 和 Fournet 的教课书，1955)。$I(Q)$ 的最前端部分($QR_G<1$)，遵循 Guinier 近似：

$$I(Q) = I(0)\exp(-Q^2R_G^2/3) \tag{4-39}$$

式中，R_G=粒子的 Guinier 半径(回转半径)，对于半径为 R_S 的均匀球形粒子来说，$R_G=\sqrt{3/5}R_S$。根据 $\ln I(Q)\sim Q^2$ Guinier 图的斜率，可以确定 R_G。

对于两相系，积分强度(即所谓不变量)由下式给出：

$$\int Q^2I(Q)\mathrm{d}Q = 2\pi^2\upsilon_1\upsilon_2(\delta_1-\delta_2)^2 \tag{4-40}$$

式中，υ_i=体积分数，δ_i=两相的散射长度密度。

方程(4-40)可用来处理相分离体系。如果已知两相的散射长度密度，即已知其成份和原子密度，则可以由积分强度定出体积分数 υ_1 和 $\upsilon_2=1-\upsilon_1$。

4.3 实验技术

各种不同辐射的衍射技术是在原子尺度上揭示物质结构的最直接的方法。但也有其他一些辅助方法，多数是非直接的研究方法可以提供附加的信息。核磁共振(NMR)和穆斯堡尔谱学是用于检测体系里局域有序的核物理方法。这两种技术在金属玻璃中的应用，请参见会议文集"Int. Conf. on Amorphous Systems Investigated by Nuclear Methods"(1981)和 Janot(1983)的文章。对于穆斯堡尔谱学可以参见 Gonser 和 Preston(1983)的文章。在本节我们仅限于介绍衍射方法。大角度散射领域包含了几个原子间距长度上的结构信息，而小角度散射，即在 $Q<5\text{nm}^{-1}$ 范围内，对于扩展涨落(常称之为中程结构)十分敏感。当然，这里不存在严格的划分，在几个原子距离尺度上的结构不均匀性范围内，小角度和大角度散射领域重迭在一起。

• p. 231 •

对非晶或液体材料测量的强度曲线，必须按式(4-15)或(4-24)进行几次修正，才能获得正确的干涉散射强度 $I(Q)$ 及结构因数 $S(Q)$。详情请参见 Wagner(1972，1978)，Waseda(1980)，Chieux(1978)，Sadoc 和 Wagner(1983)，尤其是 Huijben(1978)。

这些文章阐述了各种用来确定偏结构因数的衍射方法，本节仅对此加以简略综述。

为了说明非晶合金的原子尺度结构，必须由偏双体分布函数 $g_{ij}(R)$ 确定原子间距和偏配位数。$g_{ij}(R)$ 是偏结构因数 $S_{ij}(Q)$ 的傅里叶变换。衍射实验测得一个全结构因数 $S(Q)$。对于二元合金，$S(Q)$ 是三个偏结构因数 $S_{ij}(Q)$ 的加权之和。这里的加权值取决于组元的浓度和散射长度[式(4-13)和(4-25)]。在给定的一个合金系里，至少有一种组元的散射长度的变化可以称之为反衬变化。通过调换样品或辐射，可以做到这种变化。衍射实验测得的这些全结构因数 $S(Q)$，对各偏 $S_{ij}(Q)$ 具有不同的加权值，因而构成若干独立方程用于确定这些偏函数。将反衬变化法用于二元合金时，必须用三种样品进行三次衍射实验，以便获得三个方程用于求解 Faber-Ziman 或 Bhatia-Thornton 偏函数 $S_{ij}(Q)$。这里的关

键是可能的反衬变化程度。随所用方法的不同，这种变化的差异很大。反衬变化程度以及求得的偏函数可信度两者的定量度量是归一化的系数(即方程组里偏函数的加权值)行列式。行列式的值越大，方程的条件数越好。在理想状况下(实际上永远达不到)这个值为1。

一种元素的同位素可以具有不同的中子散射长度，同位素代换技术就利用了这一特点。在某些有利场合，反衬变化是很强的，特别是采用负散射长度的同位素，例如^{62}Ni和^{162}Dy。

磁性原子的磁中子散射，迭加在核散射上，因而可以通过外加磁场取向和中子极化对此加以改变。

在吸收边附近，合金中一个组元的X射线散射长度与波长有关，反常色散技术就利用了这一现象。采用各种波长适宜的X射线进行衍射实验，就可达到反衬变化。

通常，中子数据和X射线数据的组合提供反衬变化，给出偏结构因数和相关函数的信息。例如，当合金两种组元的散射长度之比对于这两种辐射截然不同时，情况就是如此。

若合金中一种元素被另一种化学相关元素代换，但不改变合金结构时，就可利用同构代换法。若相互代换元素的散射长度差异很大，用这种方法也可达到反衬变化。

· p. 232 ·

采用高分辨技术，结构因数可测量到很大的散射矢量($Q>200\text{nm}^{-1}$)，从而抑止了傅里叶变换$G(R)$上峰的人为展宽。对于那些合金组元的原子直径大不相同的场合，在全相关函数$G(R)$上可以出现各种或多或少可分辨的原子对的相应峰。这种方法不是真正的反衬变化法，而只是获取偏配位数的一种方法。

EXAFS(扩展X射线吸收边精细结构)是一种相当新的技术。在合金中一种元素的吸收限高能侧，X射线的吸收系数呈现振荡，这种振荡取决于其近邻原子的排布。因而，通过选择元素的特征限，采用EXAFS可以分别测量各元素的配位数。有关EXAFS在非晶固体的应用，可以参见Wong(1981)和Gurman(1981，1982)。

4.4 非晶态金属合金的结构

相对于结晶相，物质的非晶状态一般处于亚稳平衡。因而在加热到结晶温度时，非晶固体将转变为晶体相。由此可以理解，相对稳定的合金可能更容易形成非晶态合金。某种程度上具有化合物形成倾向的，即具有负混合焓的合金，就是这类合金。形成合金的异类原子之间的择优化学作用，导致了非晶体系里的局域平衡状态。这就解释了非晶态纯金属仅仅在极低温度下才可能制备的原因(除了半导体，例如Ge)。在液He温度的基片上用真空沉积法已制备出Co，Cr，Fe和Mn的非晶膜[参见Wright (1977)和引用的文献]。

已发展了多种技术用于生产非晶金属合金。这些技术各不相同，可分为三大类。用急冷固化，如最广泛采用的熔体旋轮技术，可将某些液体合金急冷成非晶状态。采用溅射、蒸镀和电化学镀这些沉积技术可在基片上沉积非晶膜。采用固态反应法，例如，机械合金化、离子注入、电子或中子辐照、以及充氢，可将初始晶体物质转变为玻璃态。某种金属玻璃，可用十分不同的方法制备。这正说明非晶态是定义明确的、相当稳定的物质状态，而不是偶然的状态。

以下讨论的玻璃，除特别指明外，都是用急冷固化法制备的。

非晶金属合金可以分为两大类，即金属类金属和金属金属合金。两者除了有共同的结构特征外，也显示出许多不同的特性，将分节加以讨论。

4.4.1 金属类金属合金

· p. 233 ·

大多数金属类金属（T－M）合金都有一种过渡金属做为金属组元，其成份接近于共晶浓度，例如，$Fe_{80}B_{20}$、$Ni_{80}P_{20}$、$Pd_{80}Si_{20}$和 $Ni_{64}B_{36}$。至今已详细研究过它们的结构，但只有少数几个合金体系测定了可靠的偏原子分布函数，其中，类金属原子间相关性的研究更少。表 4-1 中列出了几种 T－M 玻璃的结构参数，其中大多数来自于偏分布函数。

表 4-1　非晶态过渡金属(T)类金属(M)的结构参数

R_{ij}＝原子间距，Z_{ij}＝偏配位数，ΔR^l＝原子对分布宽度，η^l (η^l_{rel})＝(相对)Cargill-Spaepen 短程有序参数。测量方法：N＝中子衍射，X＝X 射线衍射，I＝同位素代换，M＝磁散射，H＝R 空间的高分辨法，E＝EXAFS

合金 T－M 文献 方法	R_{TT}[nm] Z_{TT} ΔR^l_{TT}[nm]	R_{MT}[nm] Z_{MT} ΔR^l_{MT}[nm]	R_{MM}[nm] Z_{MM} ΔR^l_{MM}[nm]			η^l η^l_{rel}
$Fe_{80}B_{20}$	0.257	0.214		0.357		0.15
Nold 等	12.4	8.6		6.5		
(1981).NI,X	0.04*	0.02*				1.0
$Ni_{81}B_{19}$	0.252	0.211		0.329	0.402	0.17
Lamparter 等	10.8	8.5+0.8		3.6	3.7	
(1982),NI	0.034*	0.032*				1.0
$Ni_{80}B_{20}$	0.251	0.208				
Suzuki 等	10.8	5.8				
(1985),NH						
$Ni_{67}B_{33}$	0.253	0.208	0.187	0.329	0.402	0.23
Ishmaev 等	9.4	6.4+2.6	0.9	7.4	8.0	
(1987),NI	0.036*	0.025*	0.034			0.65
$Ni_{67}B_{33}$	0.224－0.263	0.211				
Wong 和 Liebermann	11.2	7.6				
(1984),E						
$Ni_{64}B_{36}$	0.255	0.212	0.172			0.24
Cowlam 等	9.2	8.7	1.1			
(1984),NI						0.60
$Ni_{80}P_{20}$	0.256	0.228		0.373	0.430	0.20
Lamparter 和 Steeb	9.4	9.3		5.3	3.3	
(1985),NI	0.039*	0.032*		0.053	0.005	1.0
$Co_{80}P_{20}$	0.255	0.232				0.18
Sadoc 和 Dixmier	10.1	8.9				
(1976),NM,X						1.0
$Ti_{84}Si_{16}$	0.290	0.264				
Lamparter 等	11.5	9.4				
(1986),N,X	0.045*	0.033*				
$Pd_{80}Si_{20}$	0.280	0.242				
Fukunaga 和 Suzuki	10.6	6.6				
(1981),NH	0.042	0.024				
$Pd_{80}Ge_{20}$	0.281	0.253				
Hayashi 等	10.3	5.6				
(1982),NH	0.046	0.023				
$Pd_{78}Ge_{22}$		0.249				
Hayes 等		8.6				
(1978),E						

*作者已注明对傅里叶变换展宽进行了修正。

例如，对于液体急冷的非晶 $Ni_{80}P_{20}$，同位素代换的中子衍射结果介绍如下（Lamparter 和 Steeb，1985）。用不同 Ni 同位素制备了三种 $Ni_{80}P_{20}$ 样品。一种用自然镍 ^{nat}Ni，它有大的正中子散射长度 $f(^{nat}Ni)=1.03\times10^{-12}$cm。第二种样品采用同位素 ^{62}Ni，它有负的散射长度 $f(^{62}Ni)=-0.88\times10^{-12}$cm。还有一种样品用零散射[$f(^{0}Ni)=0$]的 Ni 同位素混合物。将 ^{62}Ni 和 ^{60}Ni 合金化，制备了零同位素混合物。设计最后一个样品的目的在于使式(4-13)中 Ni－Ni 和 Ni－B 的权重为零，以便直接观察金属类金属玻璃中的类金属类金属相关性。（然而，^{0}Ni 的实际散射长度稍大于零，$f=0.025\times10^{-12}$cm，因而即使用这种样品，全部三种相关性仍对散射有贡献。）

• p. 234 •

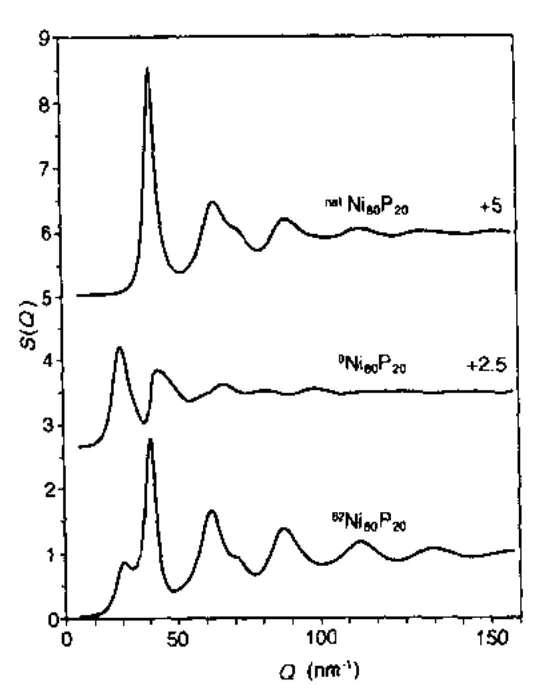


图 4-2　非晶 $Ni_{80}P_{20}$ 的全 F-Z 结构因数，用同位素代换中子衍射法测量（Lamparter 和 Steeb，1985）。上面两条曲线分别移位 2.5 和 5

图 4-2 示出三个实验全 F-Z 结构因数 $S(Q)$，根据式(4-13)，它们可用偏 F-Z 结构因数 $S_{NiNi}(Q)$、$S_{PP}(Q)$ 和 $S_{NiP}(Q)$ 表示如下：

$^{Nat}Ni_{80}P_{20}$：

$$S(Q)=0.79S_{NiNi}(Q)+0.01S_{PP}(Q)+0.20S_{NiP}(Q)$$

$^{0}Ni_{80}P_{20}$：

$$S(Q)=0.03S_{NiNi}(Q)+0.70S_{PP}(Q)+0.27S_{NiP}(Q)$$

$^{62}Ni_{80}P_{20}$：

$$S(Q)=1.39S_{NiNi}(Q)+0.03S_{PP}(Q)-0.42S_{NiP}(Q)$$

上式中权重值差别很大，相应地图 4-2 中 $S(Q)$ 函数形状也大不一样。由此可知，同位素代换产生了很强的反衬变化。归一化系数行列式的值 $D_c=0.48$，这是很大的数值，表明可以很好地分解出三项 S_{ij}。

• p. 235 •

这一组方程可用于求解 F-Z 偏结构因数，接着又可用来求得 B-T 偏函数。结果示于图 4-3 和 4-4。图 4-5 和 4-6 代表了对应的相关函数 G_{ij}。急冷非晶 $Ni_{81}B_{19}$ 的 F-Z 偏相关函数（Lamparter 等，1982），也可用同样方法导出，如图 4-5 所示。通过对 $G_{ij}(R)$ 主峰的高斯线型拟合，可以求出原子间距和偏配位数，如表 4-1 所列。两个合金的 T－T 和 T－M 分布都呈现了第二配位壳层的劈裂，这是大多数金属玻璃的共有特征。次近邻位于清晰可辨的 $R^{I,1}$(1.7R^{I} 左右)和 $R^{I,2}$(2.0R^{I} 左右)处。与 T－T 相比，T－M 相关函数的最近邻分布具有原子间距更小和键长分布更窄（见表 4-1 中 ΔR_{ij}^{I} 值）的特点。在主峰之前，$G_{TM}(R)$ 重又回落到直线 $-4\pi\rho_0 R$ 上。这表明存在一个 $\rho_{TM}(R)=0$ 的区域，即在此区域里完全没有 T－M 原子对。这些显著特征表明，T－M 玻璃的短程序受控于金属和类金属原子间的化

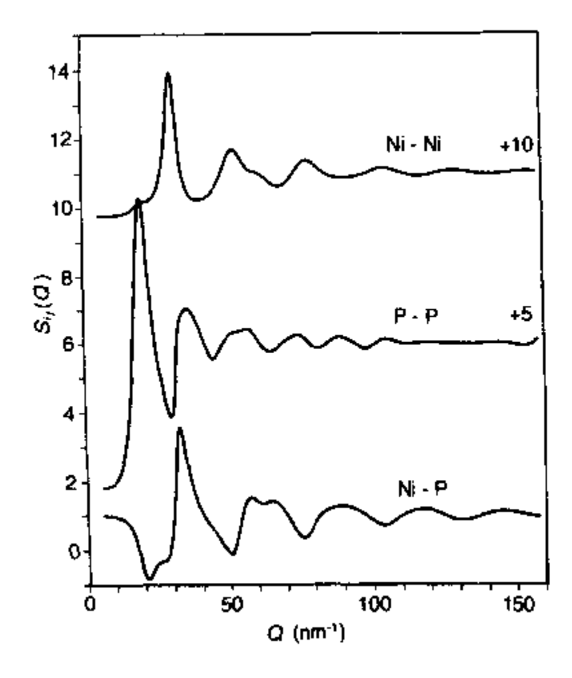


图 4-3　非晶态 $Ni_{80}P_{20}$的偏 F-Z 结构因数

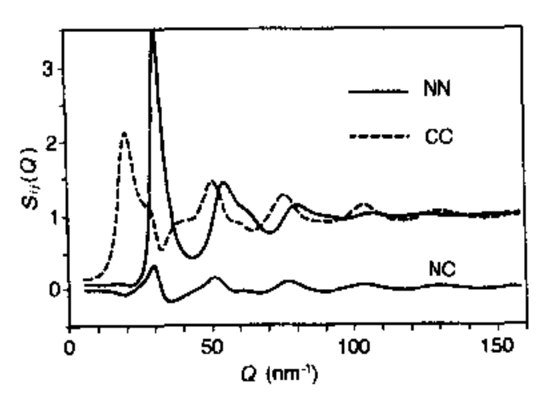


图 4-4　非晶态 $Ni_{80}P_{20}$的偏 B-T 结构因数

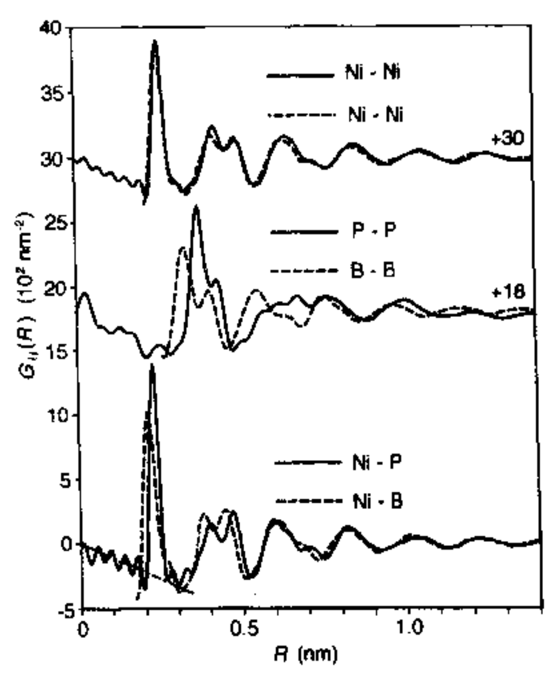


图 4-5　非晶态 $Ni_{80}P_{20}$和 $Ni_{81}B_{19}$的偏 F-Z 双体相关函数。对于 G_{NiP}，绘出了直线 $-4\pi\rho_0 R$

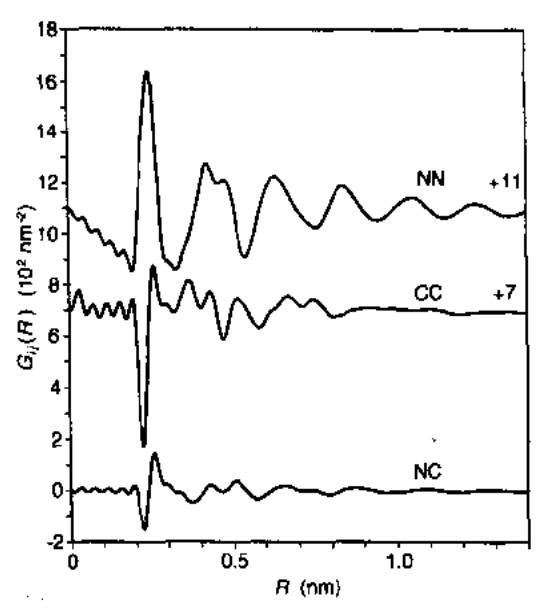


图 4-6　非晶态 $Ni_{80}P_{20}$的偏 B-T 相关函数

学相互作用。T—T 间距非常接近 T 原子的 Goldschmidt 直径 D_T^{at}，而金属类金属原子对里 M 原子的表观直径($D_M=2R_M-R_{TT}$)明显小于其原子直径 D_M^{at}，接近于其四面体共价直径 D_M^{co}(表 4-2)。在非晶合金里，化学相互作用强度的度量就是异类原子对间距相对于理想混合(即原子直径相加)时的收缩率 δR。设 T 原子直径为 R_{TT}，M 原子直径为 D_M^{at}。根据 $\delta R_{TM}=(R_{TT}+D_M^{at}-2R_{TM})/(R_{TT}+D_M^{at})$计算出收缩率 δR_{TM}(见表 4-2)，其值约为 5%—10%。与 Ni—B 玻璃(图 4-8)相比，$Ni_{80}P_{20}$的尺寸效应函数 $G_{NC}(R)$(见图 4-6)有明显的振荡。这是因为在 $Ni_{80}P_{20}$中，P 原子直径($D_P=0.200$nm)小于其原子直径($D_P^{at}=0.256$nm)，也小于 Ni 原子直径($D_{Ni}=0.256$nm)。

表 4-2　过渡金属(T)类金属(M)非晶合金的原子间距与原子直径的对比

原子直径 $R_{TT}(=D_T)$=T－T 间距，D_T^{at}=原子(Goldschmidt)直径，R_{TM}=T－M 间距，
D_M=表观原子直径，D_M^{co}=共价直径，D_M^{at}=原子直径，δR_{TM}=T－M 间距的收缩率。

合金	$R_{TT}=D_T$ [nm]	D_T^{at} [nm]	R_{TM} [nm]	D_M [nm]	D_M^{co} [nm]	D_M^{at} [nm]	D_M/D_T	δR_{TM} [%]
$Fe_{80}B_{20}$	0.257	0.252	0.214	0.171	0.164	0.196	0.67	5.5
$Ni_{81}B_{19}$	0.252	0.248	0.211	0.170	0.164	0.196	0.67	5.8
$Ni_{67}B_{33}$	0.253	0.248	0.208	0.163	0.164	0.196	0.64	7.4
$Ni_{64}B_{36}$	0.255	0.248	0.212	0.169	0.164	0.196	0.66	6.0
$Ni_{80}P_{20}$	0.256	0.248	0.228	0.200	0.212	0.256	0.78	11.0
$Co_{80}P_{20}$	0.255	0.250	0.232	0.209	0.212	0.256	0.82	9.2
$Ti_{84}Si_{16}$	0.290	0.294	0.264	0.238	0.222	0.264	0.82	4.7
$Pd_{80}Si_{20}$	0.280	0.274	0.242	0.204	0.222	0.264	0.73	11.0
$Pd_{80}Ge_{20}$	0.281	0.274	0.253	0.225	0.244	0.274	0.80	8.8

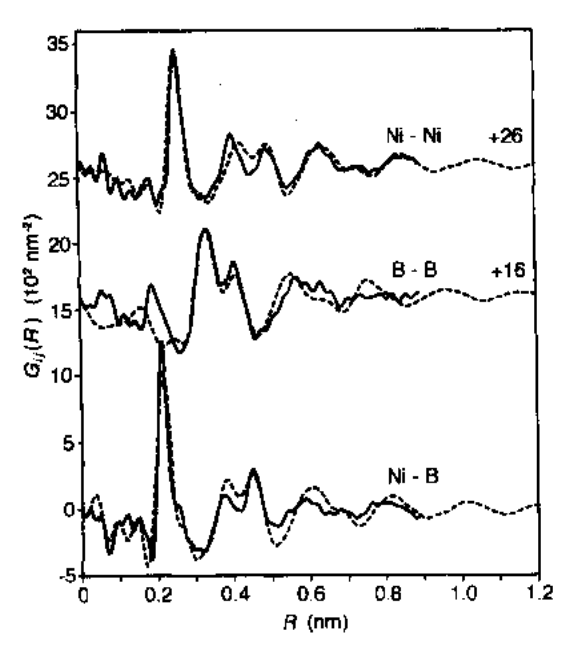


图 4-7　非晶 $Ni_{81}B_{19}$和 $Ni_{67}B_{33}$的偏 F-Z 双体相关函数。(----)19 at%B(Lamparter，1982)，(　)33 at%B(Ishmaev 等，1987)

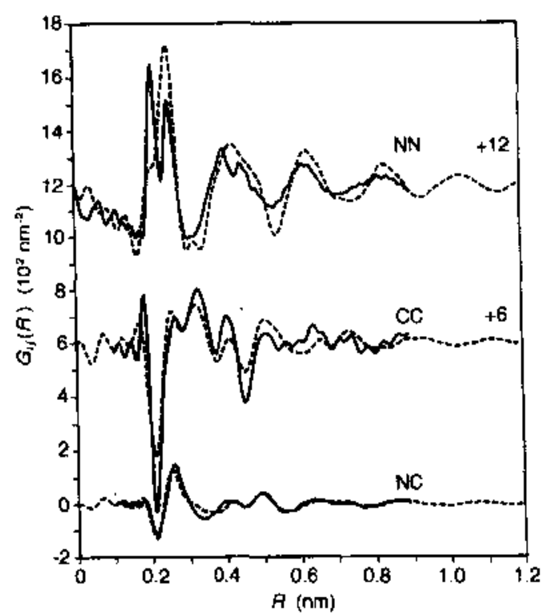


图 4-8　非晶 $Ni_{80}B_{19}$和 $Ni_{67}B_{33}$的偏 B-T 相关函数。(----)19 at%B，(—)33 at%B

在图 4-5 中，M－M 相关函数呈现出重要的结构特点。类金属小原子不做为直接近邻，但在 0.4nm 附近的二个不同距离处，呈现非常明显的距离相关性。M－M 随后的振荡至少延续到 1.4nm，这与 T－T 和 T－M 相关函数的振荡相似。由这些特点可知，在金属原子构架里，类金属原子不是随机分布的，也不是填满了所有可利用的自由空间。空间填充模型相当于间隙堆积模型，例如，Polk(1972)在 T－M 玻璃研究早期提出的模型。事实上，类金属原子在构造非晶结构方面起重要作用，它们通过与金属原子的化学作用构成自己的近邻域。

·p. 237·

对比表 4-1 中类金属金属配位数，我们发现，大多数情况下类金属原子的配位数与组元的 D_M/D_T 比值无关，一个类金属原子周围大约有 9 个金属原子。这种结构特征与类金属浓度（例如，表 4-1 中 Ni—B 合金）无关。这又说明金属类金属相关性受控于特有的化学相互作用，而不是简单的间隙堆积。

图 4-5 的偏相关函数表明，除了共有的结构特性外，$T_{80}M_{20}$玻璃之间也还有较大的差异，这些差异不能简单地归因于原子尺寸的变化。P—P 相关函数的双峰幅度不同于 B—B 相关函数的，这说明有不同的 M—M 配位数。在 0.6nm 附近范围内，P—P 相关函数呈现一个复杂的结构，这反映了两种玻璃的中程有序不同，尽管其最近邻有序有很强的相似性。

·p. 238·

T—M 玻璃里短程有序与浓度的关系，至今未曾用偏相关函数充分研究过。图 4-7 中对比了两种玻璃 $Ni_{81}B_{19}$(Lamparter 等，1982）和 $Ni_{67}B_{33}$(Ishmaev 等用同位素代换中子衍射测量，1987）的偏双体相关函数。最重要的差异在于，高 B 浓度合金的 B—B 曲线在小距离 $R_{BB}=0.19$nm 处出现一个小峰。这个小峰表明每个 B 原子周围大约有 1 个最近邻 B 原子。但这个值仍小于随机占位的值（在 $C_B=0.33$ 时，一个中心 B 原子的第一近邻壳层里，10 个近邻原子中预料有 3.3 个 B 原子）。因而，尽量避免类金属类金属接触（尽管不是绝对的）是 T—M 玻璃与成分无关的特性。对于 $Z_{MM}=0$ 的 $T_{80}M_{20}$玻璃，无论 Z_{TT}和 Z_{MT}取何值，Cargill-Spaepen 短程有序参数 η^{l}[式(4-21)]的最大可能值 $\eta^{l}_{rel}=1$。然而，对于高 B 含量的 $Ni_{67}B_{33}$和 $Ni_{64}B_{36}$玻璃（$Z_{BB}=1$），短程有序参数分别仅为最大可能值的 65%和 60%（表 4-1）。

图 4-8 中对比了两种不同 B 浓度合金的 Bhatia-Thornton 相关函数。$G_{CC}(R)$函数在 Ni—B 间距处的显著负峰反映了化学有序效应。$G_{NC}(R)$函数显示了 T—M 玻璃里预期的特有的尺寸效应，它似乎与类金属浓度无关。在这两种合金里，与拓扑有序 $G_{NN}(R)$的振荡相比，$G_{CC}(R)$和 $G_{NC}(R)$的振荡随 R 增加更快衰减。化学有序范围大约 1nm 左右。$Ni_{80}P_{20}$玻璃也可观察到同样的现象（图 4-6）。

就数据处理而言，EXAFS 在非晶体系的应用仍在发展阶段。因而，将 EXAFS 结果与用常规衍射技术获得的结果加以对比是十分有意义的。Wong 和 Liebermann(1984）采用中心 Ni 原子周围的三个 Ni 亚壳层和一个 B 原子壳层来拟合 $Ni_{67}B_{33}$的实测 Ni 吸收边 EXAFS（图 4-9）。所得结构参数列于表 4-1 中。非晶 $Ni_{67}B_{33}$（Ishmaev 等，1987）和 $Ni_{64}B_{36}$(Cowlam 等，1984）的同位素代换中子衍射结果也列于表 4-1 中。EXAFS 结果表明，一个中心 Ni 原子周围有 11.2 个 Ni 和 3.8 个 B 原子。（表 4-1 中 $Z_{BNi}=7.6$，可由 $C_BZ_{BNi}=C_{Ni}Z_{NiB}$ 求得。）高 B 含量（33 和 36 at%）Ni—B 玻璃的中子衍射表明，Ni 周围有较少的 Ni 近邻（分

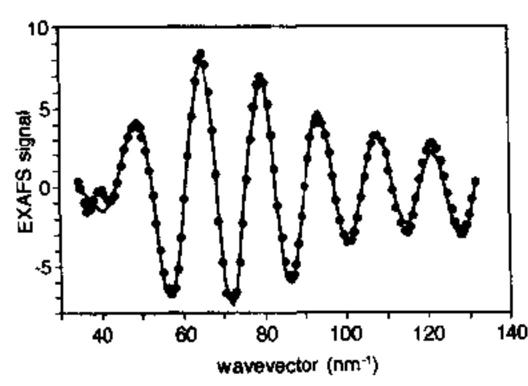


图 4-9 非晶态 $Ni_{67}B_{33}$的 EXAFS 谱（Wong 和 Liebermann，1984）。(…)实验值，( )拟合函数

别为 9.4 和 9.2),B 周围有更多的 Ni 近邻(分别为 9 和 8.7)。两者测得的 Ni—B 间距十分一致,约为 0.21nm。由 EXAFS 求得的加权平均 Ni—Ni 间距=0.243nm,小于由中子衍射得到的 0.253—0.255nm。Wong 和 Liebermann(1984)对比了 $Ni_{67}B_{33}$玻璃的 EXAFS 结果和晶态 Ni_2B 的结果,并指出两者短程有序有本质差别。这与 Panissod 等(1983)的 *NMR* 测量结果一致,即晶态 Ni_2B 里 B 原子的占位有对称性,而在相应的玻璃里没有观察到这一特点。

• p. 239 •

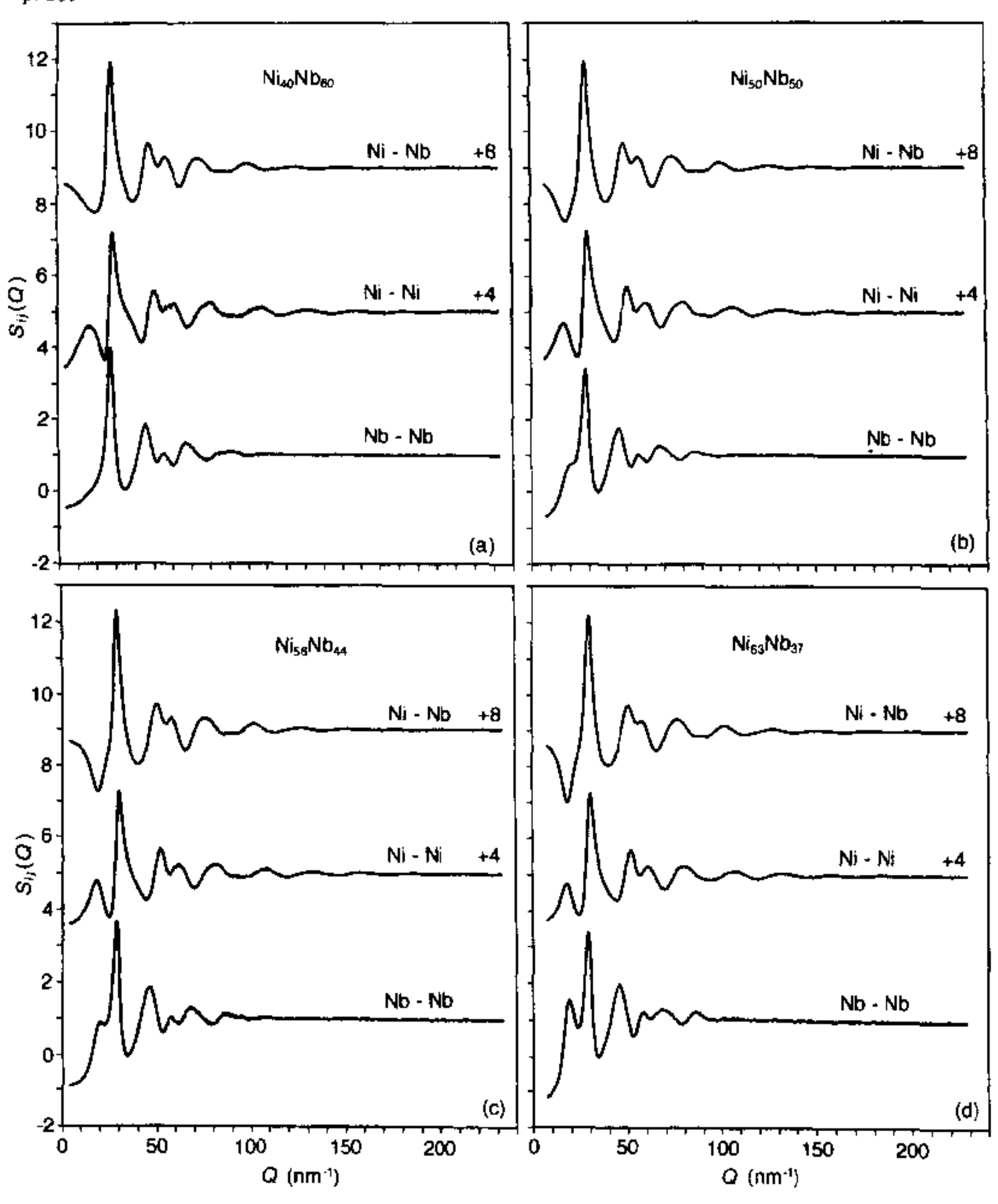


图 4-10 非晶 Ni—Nb 合金的偏 F-Z 结构因数(Lamparter 等,1990)。

a)40 at%Ni,b)50 at%Ni,c)56 at%Ni,d)63 at%Ni

4.4.2 金属金属合金

二元非晶态金属金属(m_1-m_2)合金可再分为几种类型。m_1 和 m_2 分别为后和前过渡族金属的合金(Co—Ti,Ni—Zr,Ni—Nb)是最广泛研究的对象。其它类型有简单金属玻璃(Mg—Ca,Mg—Cu,Mg—Zn,Ca—Al),简单金属过渡族金属合金(Mg—Ni,Be—Ti)和过渡族金属稀土合金(Fe—Tb,Ni—Dy,Co—Gd)。自然,如 Mg—Ni—La 一类的更多组元体系也很多,但很难归类。通常,金属金属系玻璃的形成浓度范围比 T—M 系大,因而,更便

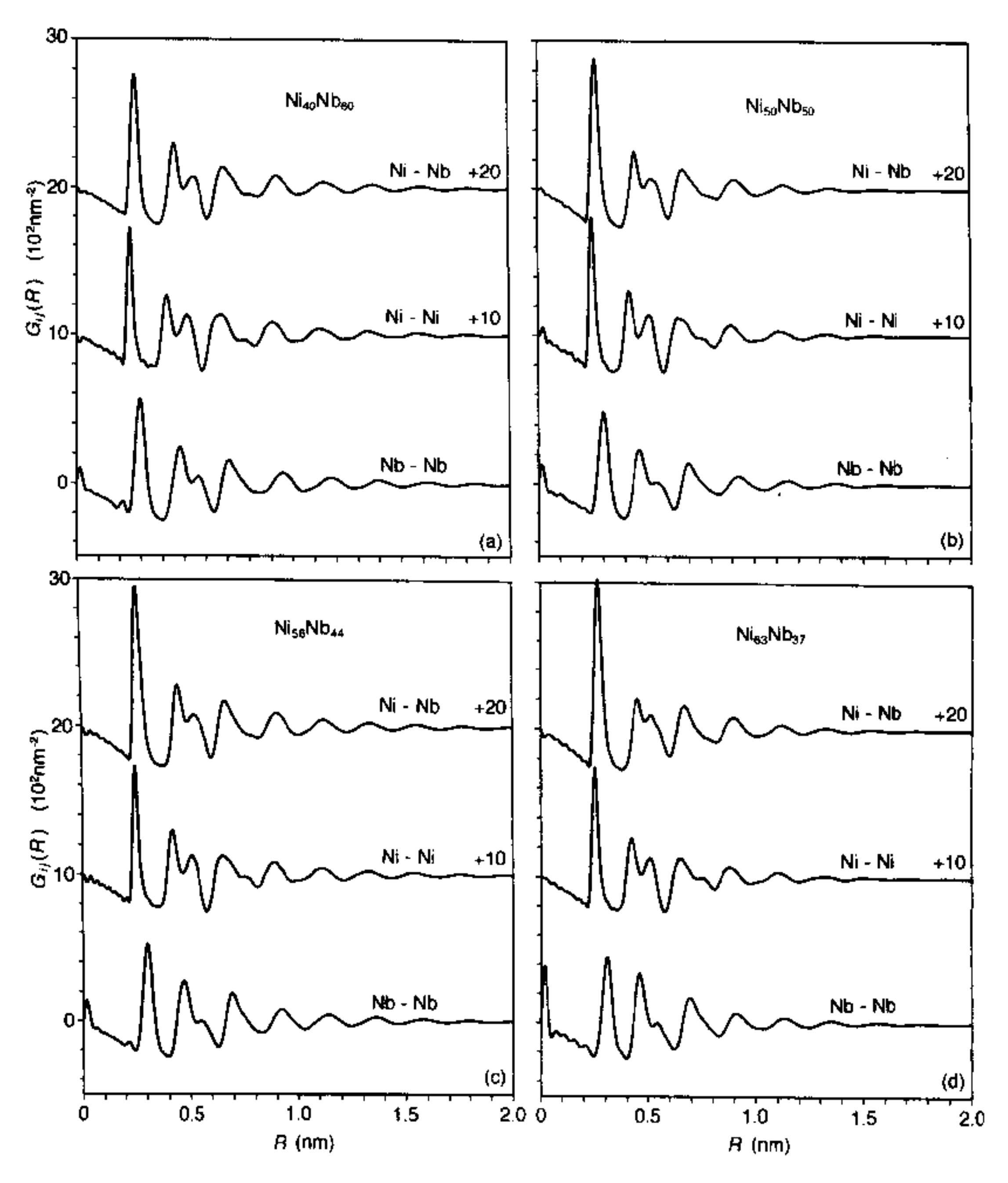


图 4-11 非晶 Ni—Nb 合金的偏 F-Z 双体相关函数。

a)40 at%Ni,b)50 at%Ni,c)56 at%Ni,d)63 at%Ni

于研究其性能与成分的关系。至今，已确定了大量 m_1-m_2 合金的偏原子分布函数，但仅有少数几种合金的研究遍及一段浓度范围。表 4-3 里汇集了许多合金的结构参数，其中也列入了某些文献中有关对照晶态相的结构数据。

下面，以 Ni—Nb 玻璃作为 m_1-m_2 非晶合金的代表，更详细地讨论其结构数据。采用同位素代换中子衍射法测量了 4 个不同化学成份的 Ni_xNb_{100-x} 玻璃（x=40，50，56，63）的 F—Z 偏结构因数（Lamparter 等，1990），测量结果示于图 4-10，相应的傅里叶变换见图 4-11。m_1-m_2 玻璃里相关函数 $G_{ij}(R)$ 的一般特征与 T—M 玻璃十分相似：第 2 最大值劈裂为两个峰，一个在 $R^{2,1}\approx1.7R^1$，另一个在 $R^{2,2}\approx2.0R^1$。根据图 4-13，拓扑有序的范围延伸到约 2nm。这些玻璃里通常也可见到化学短程有序效应，例如，浓度浓度相关函数 $S_{CC}(Q)$（图 4-12）和 $G_{CC}(R)$（图 4-13）有明显的振荡。异类原子间的化学相互作用有利于异类配位，并引起异类原子对间距收缩，比两种同类原子对的平均间距小约 5%。表 4-3 和 4-1 里短程有序参数值的对比表明，m_1-m_2 玻璃的 CSRO 明显弱于 T—M 玻璃。其异类原子对间距的收缩率也较小。两种组元的表观原子直径 $D_m=R_{mm}$ 一般不一样，因而有相当大的尺寸效应影响函数 $S_{NC}(R)$（图 4-14）和 $G_{NC}(R)$。

· p. 240 ·

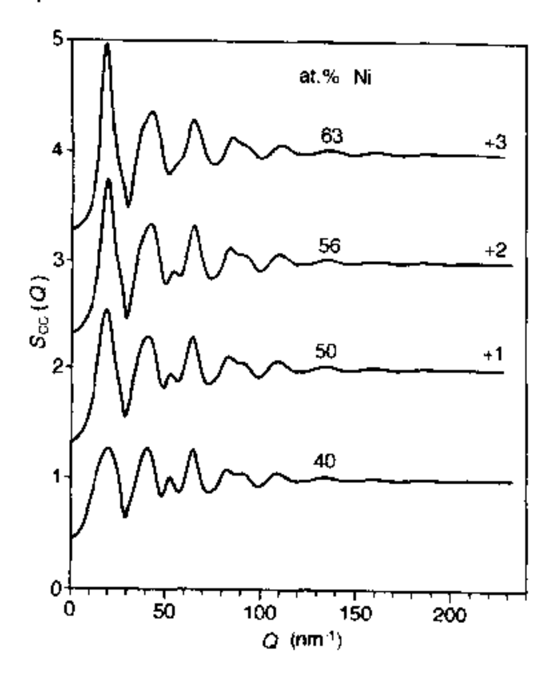


图 4-12　非晶 Ni—Nb 合金的偏 $S_{CC}(Q)$ 结构因数

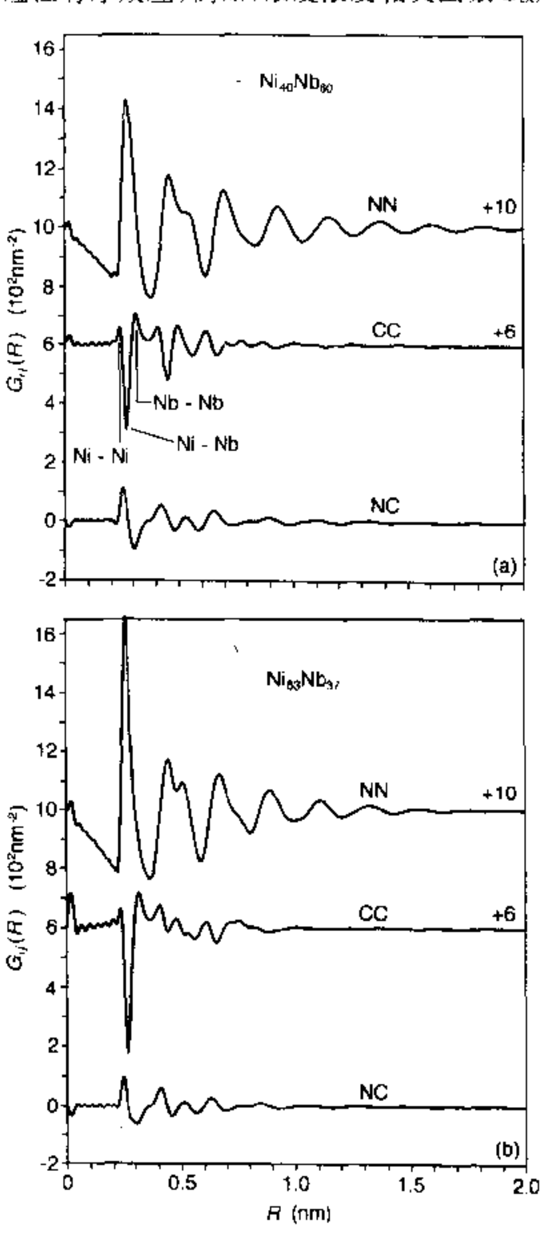


图 4-13　非晶 $Ni_{40}Nb_{60}$ 和 $Ni_{63}Nb_{37}$ 的偏 B—T 相关函数。a）40 at%Ni，b）63 at%Ni

表 4-3　非晶态(a)和晶态(c)金属金属合金

R_{ij}=原子间距。δR_{AB}=R_{AB}相对于(R_{AA}+R_{BB})/2 的收缩率。Z_{ij}=偏配位数。η^{I}=Cargill-Spaepen 短程有序参数。A=反常色散。S=同构代换。其它表示研究方法的符号与表 4-1 相同。

合金 A—B 文献	方法	R_{AA} [nm]	R_{BB} [nm]	R_{AB} [nm]	δR_{AB} [%]	Z_{AA}	Z_{BB}	Z_{AB}	η^{I}	η^{I}_{rel}
a $Cu_{50}Ti_{50}$ Müller et al. (1987)	NI,X	0.250	0.265	0.260	−1.0	4.5	6.4	6.0	0.06	0.07
a $Cu_{83.3}Y_{16.7}$ Laridjani et al. (1987)	XA	0.250		0.30		10.4		2.8		
c Cu_5Y		0.249—0.288		0.288—0.323		8.33	3.66			
a $Cu_{33}Y_{67}$ Maret et al. (1987)	Ni	0.3…0.4	0.356	0.286		2.9	10.7	8.4	0.02	0.06
a $Ni_{31}Dy_{69}$ Wildermuth et al. (1985)	NI	0.254	0.350	0.285	6.3	3.0	12.4	10.8	0.06	0.18
a $Ni_{62}Nb_{38}$ Sváb et al. (1988)	NI	0.248	0.305	0.263	5.0	6.1	5.5	5.7	0.11	0.15
a $Ni_{63}Nb_{37}$		0.25	0.306	0.262	5.8	6.6	5.6	5.9	0.11	0.16
a $Ni_{56}Nb_{44}$		0.248	0.302	0.264	4.0	5.5	6.5	6.6	0.11	0.11
a $Ni_{50}Nb_{50}$		0.250	0.302	0.264	4.3	5.0	7.5	7.4	0.09	0.11
a $Ni_{40}Nb_{60}$ Lamparter et al. (1990)	NI	0.250	0.298	0.266	2.9	3.8	9.0	8.2	0.06	0.11
c Ni_3Nb		0.255—0.26		0.255—0.26		8	no 最近邻	4	0.33	1.0
a $Ni_{40}Ti_{60}$ Fukunaga et al. (1984)	NI	0.263	0.301	0.260	4.1	2.3	8.1	7.9	0.17	0.33
c $NiTi_2$		0.287	0.291—0.299	0.249—0.289		3	9	9	0.08	0.19
a $Ni_{33}Y_{67}$ Maret et al. (1987)	NI	≈0.25	0.356	0.286	5.5	1.9	9.5	9.3	0.16	0.40
a $Ni_{63.7}Zr_{36.3}$ Lefèbvre et al. (1985 and 1988)	NI	0.252	0.328	0.267	7.9	6.0	5.8	5.0	0.06	0.08
a $Ni_{64}Zr_{36}$ Sadoc and Calvayrac (1986)	E	0.252	0.326	0.266	8.0	6.0	5.0	5.0	0.10	0.13
a $Ni_{67}Zr_{33}$ de Lima et al. (1988)	XA	0.263	0.328	0.270	8.6	6.4	6.6	5.3	0.04	0.05
a $Ni_{50}Zr_{50}$ Fukunaga et al. (1985)	NI	0.263	0.332	0.273	8.2	3.3	7.8	6.7	0.13	0.19
c NiZr		0.249—0.326	0.326—0.346	0.266—0.287		4	8	7	0.10	0.14
a $Ni_{36}Zr_{64}$ Mizoguchi et al. (1985)	NI	0.245	0.330	0.285	0.9	3.3	11	8.6	0.03	0.07
a $Ni_{35}(Zr,Hf)_{65}$ Lee et al. (1984)	N,X,S	0.266	0.315	0.269	7.4	2.3	9	5.4	−0.06	
c $NiZr_2$		0.262	0.298—0.343	0.276		2	11	8	0.07	0.20
a $Ni_{33.3}Zr_{66.7}$ de Lima (1989)	XA	0.264	0.324	0.277	5.8	2.3	10.8	7.5	0.02	0.07

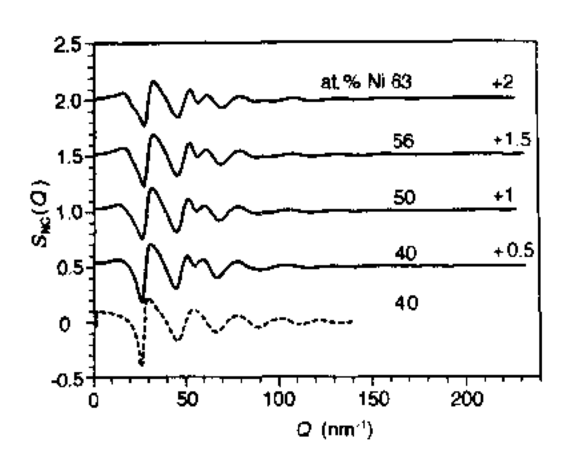
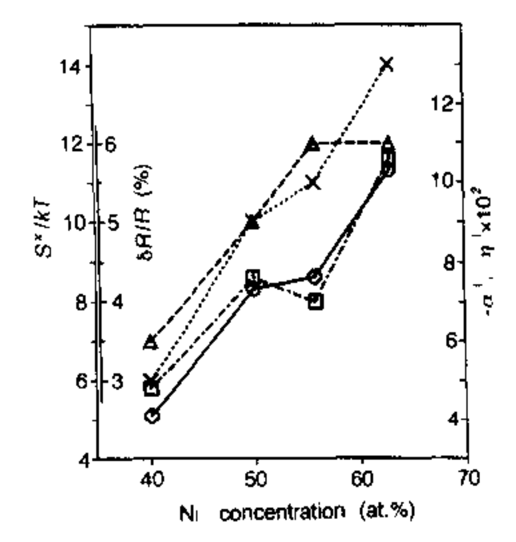
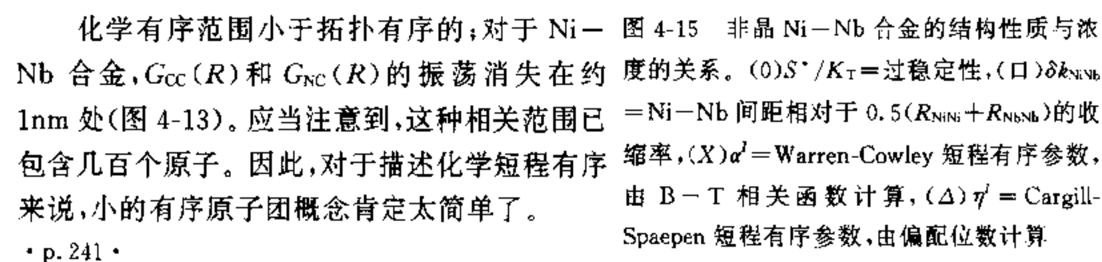


图 4-14 非晶 Ni—Nb 合金的偏 $S_{NC}(Q)$ 结构因数。虚线是 Percus-Yerick 硬球模型计算结果





化学有序范围小于拓扑有序的；对于 Ni—Nb 合金，$G_{CC}(R)$ 和 $G_{NC}(R)$ 的振荡消失在约 1nm 处(图 4-13)。应当注意到，这种相关范围已包含几百个原子。因此，对于描述化学短程有序来说，小的有序原子团概念肯定太简单了。

图 4-15 非晶 Ni—Nb 合金的结构性质与浓度的关系。(0)S^*/K_T＝过稳定性，(□)δk_{NiNb}＝Ni—Nb 间距相对于 0.5($R_{NiNi}+R_{NbNb}$)的收缩率，(X)α^l＝Warren-Cowley 短程有序参数，由 B－T 相关函数计算，(Δ)η^l＝Cargill-Spaepen 短程有序参数，由偏配位数计算

· p. 241 ·

过去有人认为，m_1-m_2 非晶合金是代换型。然而，更近期的结构研究发现，对于中心原子 m_1 和中心原子 m_2 来说，两者的短程有序是不同的。这已用尺寸效应加以解释。但两者的化学有序也不相同。由 $Ni_{50}Nb_{50}$ 偏配位数计算的 Warren-Cowley 短程有序参数，对于中心 Ni 原子来说为 $\alpha^l=-0.2$，而对于中心 Nb 原子来说 $\alpha^l=0$。与统计分布相比，这表明只有 Ni 原子周围有更多的异类最近邻，Ni—Ni 最近邻数少于统计分布值。$Ni_{50}Nb_{50}$ 的 F—Z 偏结构因数也反映了两种原子的化学有序存在这种不对称性，如图 4-10 所示，Ni—Ni 函数的超前峰比 Nb—Nb 函数明显得多。通常，m_1-m_2 玻璃或多或少地尽量避免较小原子直接做为近邻。图 4-17 示出若干偏 $G_{22}(R)$ 函数(其中也包括 T—M 玻璃)，其中 2 代表合金中较小的组元。所有合金的第一峰若存在，都比劈裂的第二峰小。这种现象在某种程度上似乎是所有金属玻璃的共性，而在 $T_{80}M_{20}$ 玻璃中这种现象最明显。最大值在较大距离处劈裂为双峰(在 $R^{1,1}$ 处有较大的子峰)，这似乎也是普遍的特性。这些共性的产生原因不能解释为这样一种观点，即金属非晶体系的短程有序接近于与之相关的晶态相。

· p. 242 ·

· p. 243 ·

m_1-m_2 玻璃结构特性与浓度的关系，可由偏双体分布函数导出，但仅有少数几种合金系的这种关系业已确定(表 4-3)。图 4-12 里偏结构因数 $S_{CC}(Q)$ 的第一峰变锐和振荡增大，这说明非晶 Ni_xNb_{100-x} 合金($40\leqslant x\leqslant 63$)里，化学短程有序效应随 Ni 浓度而增大。另一方面，有趣的是尺寸效应结构因数 $S_{NC}(Q)$ 几乎与成份无关，即与化学有序度无关。在图 4-14 里，由简单硬球模型计算的虚线 $S_{NC}(Q)$ 与实验函数吻合良好。在图 4-13 里，在较高 Ni 浓度；拓扑有序函数 $G_{NN}(R)$ 呈现了一个较锐的主峰，而代表择优 Ni—Nb 相关的 G_{CC}

(R)的强负峰变得更明显。图 4-15 是由衍射结果计算的几个性能-成分关系。短程有序参数 α^1[式(4-29)]和 η^1[式(4-21)]的增加与 Darken 过稳定性 S^*/KT(可根据式(4-33)由 $S_{CC}(0)$计算)的类似增加有关。Ni—Nb 间距收缩率 δR_{NiNb}的增加，进一步证明了在较高 Ni 含量时，化学相互作用也增强。

已有多个作者采用不同的技术研究过 Ni—Zr 玻璃。几乎各种场合下，都可观察到一个小的正值的 Cargill-Spaepen 短程有序参数。在 $Ni_{50}Zr_{50}$成分处，短程有序参数最大，在这个成分处存在一个很稳定的晶态相。然而，Pasturel 等(1988)由中子衍射数据计算的 $S_{CC}(Q)$函数与理论模型计算的结果相似，表明在 Ni—Zr 系的富 Ni 区域有较强的有序。

·p. 244·

将 X 射线衍射与中子衍射相配合，Sakara 等(1980，1981，1982)得到了非晶 Cu_xTi_{100-x}合金($35\leqslant x\leqslant 70$)的 Bhatia-Thornton 偏相关函数 $G_{NN}(R)$和 $G_{CC}(R)$。由于 Ti 有负的中子散射长度，而 Cu 有正的散射长度，故式(4-25)中 $S_{CC}(Q)$的权重对于中子而言比较大。$S_{NN}(Q)$主要用 X 射线衍射测量。忽略 $S_{NC}(Q)$的贡献，解两个方程求出 S_{CC}和 S_{NN}，并由相应的傅氏变换求得 Warren-Cowley 短程有序参数 $\alpha^1=-0.06\sim-0.2$[式(4-29)]。结晶温度可以做为玻璃稳定性的度量。发现结晶温度与 α^1 之间存在十分有意义的相关性。它们两者都呈现同样的成份关系，在 65at% Cu 附近达到最大值。在所研究的成份范围里，最稳定的晶态相是 Ti_2Cu 和 TiCu，即在 Cu—Ti 系里最强的 CSRO 与相应晶态相的稳定性之间没有联系。

·p. 245·

有关金属金属玻璃的原子尺度结构与晶态相应物的相关程度，仍在争论之中。由于在非晶相和晶态相之间可以发现某些原子间距和配位数的一致性(见表 4-3)，因而某些研究者认为两者存在密切的结构相关。当然，与配位数相比，原子间距(一般接近于 Goldschmidt 直径)更加不是一个关键性的

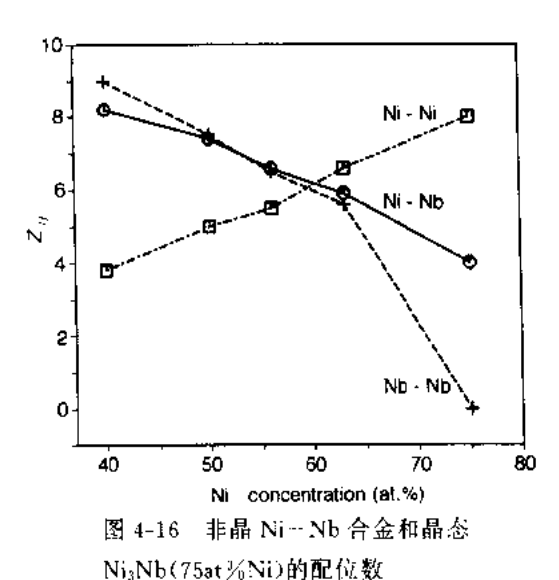


图 4-16 非晶 Ni—Nb 合金和晶态 Ni_3Nb(75at%Ni)的配位数

图 4-17 非晶合金的偏F Z 双体相关函数 $G_{22}(R)$，这里 2 表示 1-2 合金里较小的原子。图中的距离都归一化到劈裂的子峰 $R^{(1)}$的位置：a)$Zr_{64}Ni_{36}$，b)$Ti_{60}Ni_{40}$，c)$Dy_{69}Ni_{31}$，d)$Y_{67}Ni_{33}$，e)$Ni_{64}B_{36}$，f)(虚线)$Ni_{67}B_{33}$，g)$Ni_{81}B_{19}$，h)$Ni_{80}P_{20}$(参考文献见表 4 3)

判据。例如，图 4-16 里示出了 Ni—Nb 玻璃和晶态 Ni_3Nb 的配位数。将玻璃的配位数外延到 Ni_3Nb 成分时，Z_{NiNi}和 Z_{NiNb}值接近于晶态值，但 Z_{NbNb}值不同于晶态值，因为在晶态相里没有 N_b-N_b 最近邻，$Z_{NbNb}=0$。因此，假想的 Ni_3Nb 玻璃和晶态相的结构相似性，如果存在，也仅限于 Ni 原子的近邻。

4.4.3 结构不均匀性

• p. 246 •

至今研究的大多数金属玻璃是不均匀的，在大于几个原子间距的长度上，存在有局域结构性质的某些涨落。中子和 X 射线的小角散射(SANS 和 SAXS)实验已证实了这一点。在某些情况下由更间接的实验，如电子显微镜、穆斯堡尔谱、场离子显微镜等[参见 Lamparter 和 Steeb(1988)的文献]也得出同样的结论。这些结构特征一般称为中程特征，虽然它们可能延展至几百 nm。与原子短程有序相反，玻璃的不均匀性似乎与它们的生产条件以及热处理历史密切相关。对于这些材料的技术应用，这一点是十分重要的，因为它们的力学和磁学性质依赖于结构不均匀性。用不同沉积方法制备的非晶 Ge，可以作为单组元玻璃的典型例子。图 4-18 示出了非晶 Ge 在低 Q 处的散射曲线(Shevchik 和 Paul，1972)。电沉积 Ge 没有表现出小角散射效应，因而是均匀的。另一方面，溅射 Ge 膜显示有小角散射效应，蒸镀膜的小角散射效应更加明显，这反映了这些材料的密度有涨落。

非晶合金里，各种差别很大的局域性质(例如，原子密度和浓度，非晶铁磁体里磁矩密度和取向)的不均匀分布，可以造成 X 射线或中子散射长度密度的涨落。在非晶基体上，也可嵌有若干细小晶粒。这些缺陷可以位于材料的块体中，也可位于材料的外表面，并可以出现在 1 到几百 nm 的很大长度范围内。存在多种可能的不均匀性使小角散射数据的解释复杂化。因此，在文献中我们常常发现极不相同的结论。本节中仅举例加以说明。

• p. 247 •

二元非晶 T—M 合金的 SANS 实验表明，我们必须区分两种不同长度上的涨落：相分离和远扩展涨落。

4.4.3.1 相分离

人们常常发现或认为非晶合金在结晶之前发生相分离。图 4-19 示出了熔体急冷 Fe_{80}

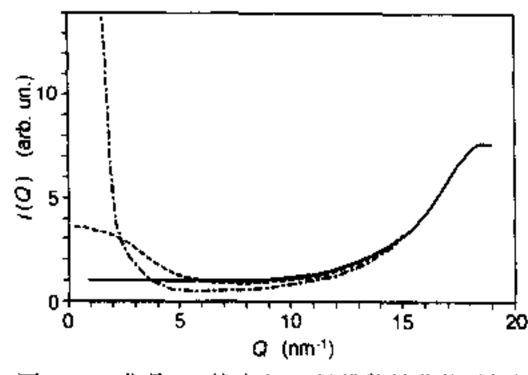


图 4-18 非晶 Ge 的小角 X 射线散射曲线，样品由多种不同方法制备(Shevchik 和 Paul，1972)。(——)电沉积，(---)溅射，(—·—·)蒸镀

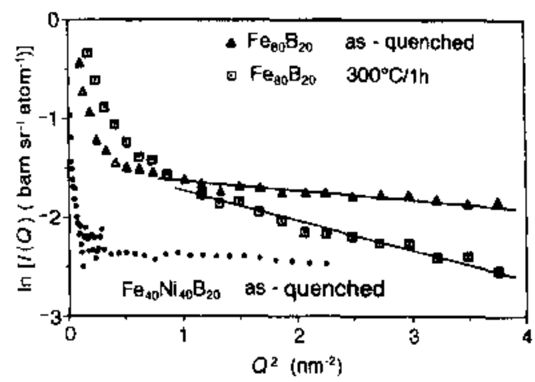


图 4-19 非晶 $Fe_{80}B_{20}$和 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$合金 SANS 的 Guinier 图，样品为急冷态和退火态。对于 $Fe_{80}B_{20}$，在 $Q^2>1nm^{-2}$范围里，用直线拟合

B_{20}在急冷态和热处理(在远低于结晶温度的300℃保温1小时)之后的SANS的Guinier图(Lamparter和Steeb,1988)。在$Q>1nm^{-1}$区域里,曲线是线性的,其斜率对应着Guinier半径R_G[式(4-39)],对于急冷态$R_G=0.48nm$,而对于退火态$R_G=0.92nm$。因而,非晶$Fe_{80}B_{20}$里存在直径$2R_S=2\sqrt{5/3}R_G\approx1.3nm$的区域,这些区域在退火时长大了一倍。含20at%或更多类金属元素的许多T—M玻璃,在结晶时析出的初始产物是T_3M化合物。由此,人们认为,分为两个成分不同非晶相的相分离过程,可表述如下:

$$T_{80}M_{20} \rightarrow yT_{75}M_{25} + (1-y)T_{100-x}M_x$$

式中,$T_{100-x}M_x$是一个贫类金属元素的相。在某些玻璃里,在急冷过程中已发生相分离。Diller和Haasen(1982)对$Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$玻璃的FIM研究,直接证明存在半径约为3nm的含25at%B的区域。$Fe_{100-x}B_x$玻璃的SANS研究(Faigel和Svab,1985,图4-20)表明,对于$x<25$的合金,Guinier半径为0.6(±0.1)nm。$x=25$时,SANS消失,这证实了在$x<25$合金里存在$Fe_{75}B_{25}$区域的设想。

• p. 248 •

对于$Ni_{80}P_{20}$来说,已有直接证据表明SANS是由成分涨落而不是密度涨落引起的(Schild等,1985)。利用同位素代换中子衍射,已确定了小角散射范围里的Bhatia-Thornton偏结构因数(图4-21)。在$Q>1nm^{-1}$范围里,只有浓度-浓度结构因数$S_{CC}(Q)$对小角散射效应有贡献,这证明浓度起伏与2nm直径的小的不均匀性有关。设$Ni_{75}P_{25}$为这些不均匀区域的平均成分,则由式(4-40)可知,约有40%体积属于这些区域。使用相分离这一名词时要注意,对这些浓度涨落的不均匀性,必须采用统计的观点,而不是具有明确界面的原子团簇模型。否则,就会有粒子间干涉效应,从而引起SANS曲线的振荡。然而,Gerling等(1988)对非晶$Fe_{40}Ni_{40}P_{20}$的SANS研究表明,仅有5Vol%$(Fe,Ni)_{75}P_{25}$产生干涉峰,这说明这里的不均匀区域是空间相关的。在电沉积$Ni_{100-x}P_x$玻璃($x<20$)里,SAXS、TEM和磁测量都检测到富金属析出物(Sonnenberger等,1986;Dietz等,1988;Dietz和Schneider,1990)。其体积分数约为百分之几,并且在退火时它们变得更富Ni,尺寸由1.8nm长大到5nm。作者们指出,这些析出物可能是晶态的。

某些T_1-T_2-B三元合金,比相应的二元合金更易于形成玻璃。在$Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$(见图4-19)和$Ni_{32}Pd_{52}P_{16}$里,中子衍射没有发现上述相分离的任何证据。这就证实了这样一种

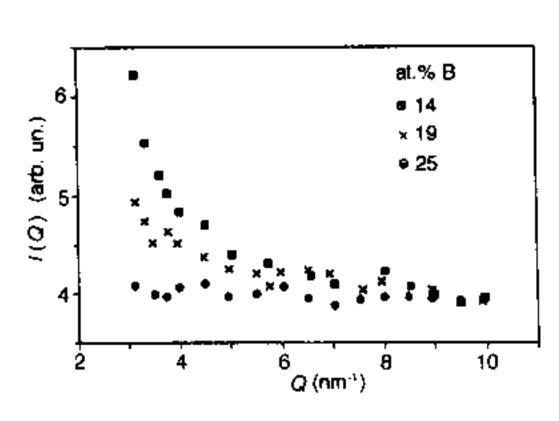


图 4-20 非晶$Fe_{100-x}B_x$合金的SANS曲线(Faigel和Svab,1985)

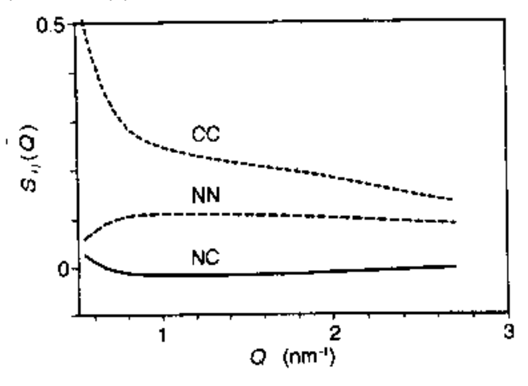


图 4-21 非晶$Ni_{80}P_{20}$在小角散射区域($0.5nm^{-1}\leqslant Q\leqslant2.7nm^{-1}$)里的偏B—T结构因数(Schild等,1985)

观点，即在熔融合金的快速急冷过程中，玻璃易形成体里相分离可能被抑止，这取决于冷速，从而形成比二元 T—M 合金更均匀的结构。对比 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 的 SANS 和 FIM 结果可知，非晶合金体系的不均匀结构似乎不是唯一的，而与其历史有关。

最后必须指出，对于相分离的合金，由大角度散射导出的原子尺度结构性质仅仅代表了两相的平均值。

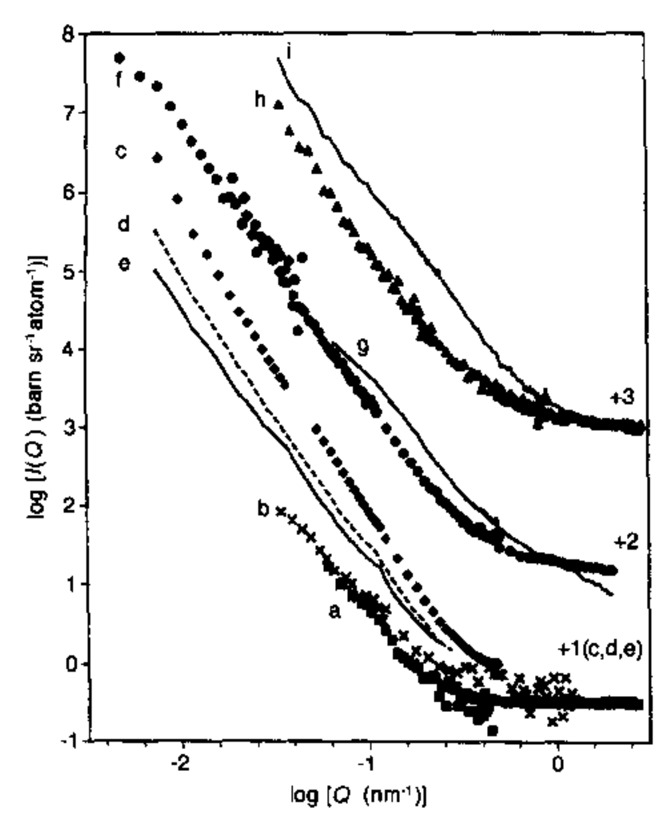


图 4-22 非晶金属类金属合金的 SANS 曲线 log－log 图。a）$Ni_{80}P_{20}$（熔体急冷）；b）$Ni_{80}P_{20}$（电沉积）；c）$Ni_{32}Pd_{52}P_{16}$ 急冷态；d）260℃，334℃；e）297℃（20h）；f）$Fe_{80}B_{20}$ 急冷态；g）300℃/7h；h）$Fe_{80}B_{16}Si_2C_2$ 急冷态；i）300℃/147h［参考文献见书稿正文］

T—M 玻璃的 SANS 曲线示于图 4-22（$Ni_{32}Pd_{52}P_{16}$：Schaal 等，1989；其他曲线：Lamparter 和 Steeb，1988）。在小 Q 值处 $\log I(Q)-\log Q$ 图上，曲线是线性。随移向很小散射矢量 $Q\leqslant 10^{-2}nm^{-1}$，曲线连续上升，在最低 Q 处与 Guinier 区域没有任何交叉，这反映在非晶态有一个远扩展涨落，其长度至少达 100nm。熔体急冷和电沉积 $Ni_{80}P_{20}$ 的曲线在本质上均显示相同的 SANS 信号。可以证明，在 $Ni_{80}P_{20}$ 非晶里这些涨落是成分涨落：$S_{CC}(Q)$ 比 $S_{NN}(Q)$ 大一个多数量级（见图 4-23）。

• p. 249 •

• p. 250 •

对于幂指数规律的小角度散射，已提出几种解释。对于溅射非晶 $Tb_{22}Cu_{78}$，Boucher

4.4.3.2 远扩展涨落

在金属玻璃的小角散射实验中，要考虑的第二个散射矢量范围是 $Q<1nm^{-1}$，此范围的散射一般不呈现 Guinier 区域。对于许多过渡金属类金属以及金属金属玻璃，小 Q 处的散射遵从下面的幂指数规律：

$$I(Q) = \text{const}Q^{-s} \quad (4\text{-}41)$$

式中的幂指数 $-s$ 在 -3 到 -4 之间。

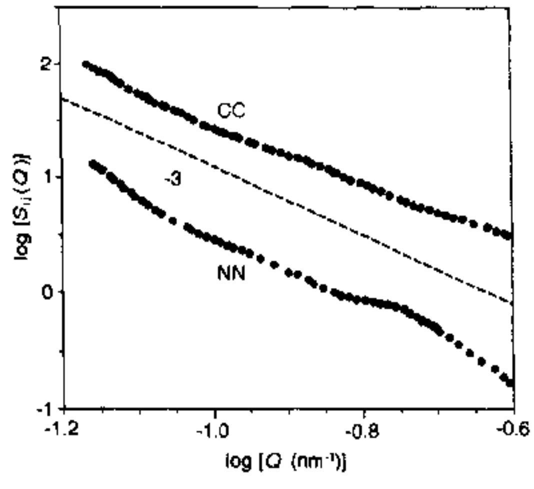


图 4-23 非晶 $Ni_{80}P_{20}$ 偏 B—T 结构因数 $S_{NN}(Q)$ 和 $S_{CC}(Q)$ 的 log－log 图，小角散射区域（$Q<0.25nm^{-1}$）（Schild 等，1985）。直线斜率为 $-s=-3$

等(1983)提出这样一个结构模型，即由直径达100nm左右的大畴区域组成随机网络。给畴壁设定适当的浓度分布断面，就可解释SANS的幂指数规律($-s=-3$)。在这个模型里，浓度分布断面归因于杂质(例如，聚集在内表面附近的氢)的不均匀分布。然而，许多非晶合金都观察到幂指数规律，与其特有的制备方法无关。因此，这似乎是金属玻璃里中程结构的独有特点。若想定量讨论散射长度密度的空间变化与幂指数规律散射之间的关系，可以参看Boucher等(1990)。

基于分形几何的观点，还有另一种解释。幂指数规律可在很宽的Q尺度上观察到。这强烈地说明，在相应宽的尺寸上(尺度不变量)，相关的浓度涨落是自相似的。自相似性或膨胀对称性意味着在改变SANS仪器的"放大倍数"时，即改变所观察的Q窗口时，涨落似乎保持不变。对于描述具有自相似性的结构来说，分形几何是最新的概念。Schaal等(1989)分析了产生幂指数规律散射(Martin和Hurd，1987)的表面分形

$$I(Q)=\text{const}Q^{-(6-D_s)}=Q^{-s} \tag{4-42}$$

D_s是分形或Hausdorff维数，在光滑表面时$D_s=2$，得到斜率$-s=-4$，即Porod规律。对于$2<D_s<3$，表面有分形性质：表面越粗糙，D_s越接近3，并形成在许多玻璃里常见到的$3<s<4$散射规律。在扩展涨落是浓度而不是密度涨落的情况下，例如$Ni_{80}P_{20}$，必须认为内表面的粗糙度是成分的。按照这种模型，金属玻璃具有自相似的粗糙内表面，其特点在于不同类原子在内表面附近分布不均匀。

在金属玻璃结晶温度以下进行退火处理，将影响扩展涨落，但其效应不是唯一的。图4-22中，退火铁基合金的SANS信号增强，在$\log Q=-0.8$附近有一个隆起，这表明退火过程有利于相关长度分布在10nm附近。另一方面，$Ni_{32}Pd_{52}P_{16}$在260℃和297℃退火20h都降低了SANS和斜率，从分形观点看这意味着内表面变得更粗糙了。334℃退火引起SANS降低和粗糙度增大，其变化程度与260℃退火相同。这说明在退火中原子重分布现象十分复杂，不可能给出一个普遍适用的法则。

金属玻璃吸氢导致延展性的丧失，同时也增强了小角度中子衍射信号(图4-24，Lamparter和Boucher，1992)。SANS的增大证明，氢原子分布不均匀，聚集在内表面处。

• p. 251 •

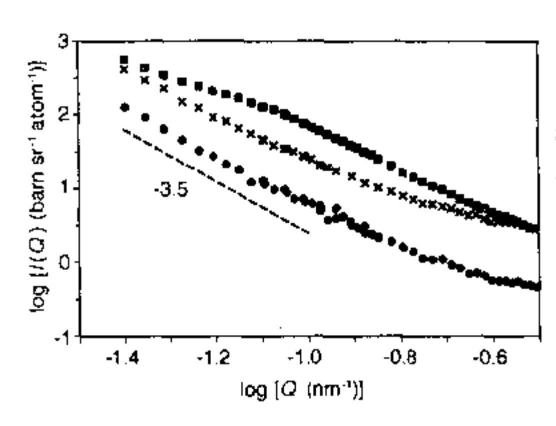


图4-24　非晶$Cu_{50}Ti_{50}$的SANS曲线log－log图(Lamparter和Boucher，1992)。●：未吸氢；×：吸氢50at%；■吸氘50at%。直线斜率为－3.5

4.4.3.3　外表面上的缺陷

始终与小角散射实验有关的一个重要问题是，必须在多大程度上考虑样品表面的散射。由于受制备方法的限制，金属玻璃通常是厚仅几十μm的箔，故其表面/体积之比相当大。因而，任何一种涉及散射长度密度涨落的表面缺陷都可引起重要的散射贡献。

有一些研究采用了衬度匹配法，即将样品浸入到一种散射长度密度与样品相同的液体中。这种情况下，表面不应产生反衬，因而不产生散射贡献。实验结果区别很大。Rodmacq等(1984)首先将这种方法应用于非晶

$Pd_{80}Si_{20}$，并发现来自表面的信号。Maret 等(1988)用非晶 $Ni_{33}Y_{67}$ 检测到一个微弱的表面贡献。图 4-25 示出了合金 $^{54}Fe_{44}{}^{62}Ni_{36}{}^{11}B_{20}$ 的 SANS。用同位素代换法，调正这个合金的平均散射长度密度为 $\delta=0$。将样品浸入不同的 $C_2H_5OH-C_2D_5OD$ 混合液里，测量其小角散射(Träuble 等，1992)。当浸液的散射长度密度与样品的几乎完全相同时，即 δ 接近零时，SANS 信号几乎完全消失。因为样品具有零散射长度密度，故测量结果如同在空气中测量一样。由这种表面匹配实验，可以推论出，此种 SANS 是由样品表面的缺陷造成的。

另一方面，Lamparter 和 Boucher(1992)在空气中测量了非晶 $Ni_{16}Ti_{68}Si_{16}$。这个合金也被设计成零散射长度密度。因而，预料其表面反衬很低。但是，已观察到很强的 SANS 信号(图 4-26)，因而，在此种情况里 SANS 归结为材料块体的贡献。

总结本节应指出，还必须做更多的金属玻璃小角散射工作，以便对各种不同的、可能的结构不均匀性，得出一个更全面的概貌。表面效应的研究很重要。

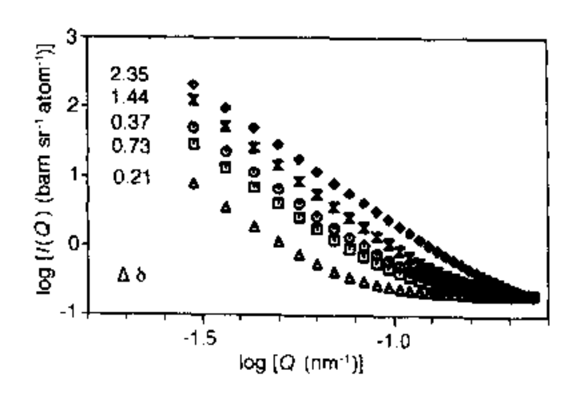


图 4-25 非晶 $^{54}Fe_{44}{}^{62}Ni_{36}{}^{11}B_{20}$ 在不同浸液里的 SANS 曲线。$\Delta\delta$=样品与浸液间散射长度密度的衬度(Träuble 等，1992)

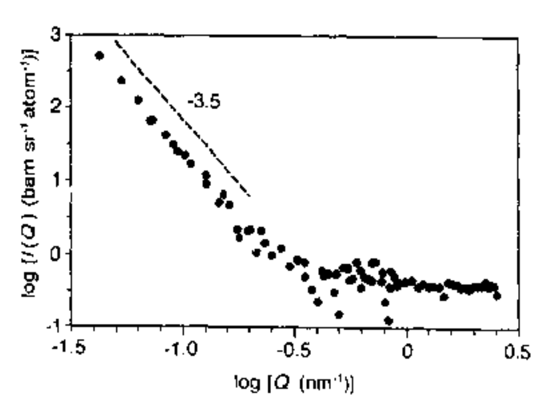


图 4-26 非晶 $Ni_{16}Ti_{68}Si_{16}$ 的 SANS 曲线 log-log 图(Lamparter 和 Boucher，1992)。样品的平均散射长度密度为零，直线斜率为 -3.5

4.4.4 弛豫

制备态金属玻璃一般不处于位形平衡。这是因为无论采用什么方法制备，为防止结晶，必须迅速减弱原子的可移动性，或仅保持很低的可移动性。玻璃转变温度取决于冷速，熔融合金在转变温度快速淬火时，原子的可移动性很小，不再足以按过冷液体的平衡状态变化，因而其位形冻结为玻璃态。在低于结晶温度退火时，金属玻璃会降低其自由能，视退火温度的不同，弛豫到一种内部亚稳平衡状态。结构弛豫过程包括冻结自由体积的降低和缺陷的减少。因此，密度约增加 0.5%。弛豫影响很多宏观性质，其中一些性质，如电阻率、居里温度、延展性、杨氏模量等有很大变化。必须从微观角度考虑与激活能谱有关的一系列过程。

基于激活能分布的概念，Gibbs 等(1983)提出一种模型用于说明弛豫时性能变化的时间和温度关系。有两种弛豫行为。不可逆弛豫发生在制备后首次退火的玻璃里。在玻璃转变温度以下的两个温度之间周期性退火时，可以观察到可逆弛豫，在每个温度退火时玻璃都向相应的平衡态变化。

大多数弛豫测量都是对宏观性质进行的，其中扫描量热法起最重要的作用。另一方面，至今对弛豫过程中原子结构的直接研究仅有少量报道。例如，用 X 射线衍射研究过

$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$(Egami,1978),$Pd_{80}Si_{20}$(Waseda 和 Egami,1979),$Pd_{82}Si_{18}$(Chason 等,1985),$(Ni,Pd)_{80}P_{20}$(Bühler 等,1988);用中子衍射研究过 $Ni_{40}Ti_{60}$(Ruppersberg 等,1980),$Mg_{70}Zn_{30}$(Mizoguchi 等,1984),$Ni_{32}Pd_{52}P_{16}$(Schaal,1988;Schaal 等,1988 a,b);用 EXAFS 研究过 $Fe_{90}Zr_{10}$(Maeda 等,1982),$Fe_{79}Si_{11}B_{10}$(Yu 等,1988)。大多数场合里,观测到的结构因数和相关函数的变化都很小,仅为百分之几的量级,然而,这种小变化通常表明,不可逆弛豫时金属玻璃里的有序度提高了。

• p. 253 •

在 Ni-Pd-P 金属玻璃里,发现有很大的弛豫效应。图 4-27 示出了熔体急冷 $Ni_{32}Pd_{52}P_{16}$合金在急冷态的 $S(Q)$,和 570℃退火后的变化 $\Delta S(Q)$(Schaal,1988;Schaal 等,1988a)。0.2h 退火后 $S(Q)$的变化不同于以后的退火阶段:最初,主峰范围里 $\Delta S(Q)$呈现不对称振荡,$S(Q)$峰的一次矩向较大 Q 值方向移动了 β 倍。这相当于原子的拓扑排列没有变化,但 R 变为 $R(1-\beta)$,玻璃的致密程度变为原来的$(1+\beta)^3$。对于 $Ni_{32}Pd_{52}P_{16}$,$\beta=0.0023$,密度增加 0.7%。在以后退火阶段,$\Delta S(Q)$更大,且更对称,它的形状表明 $S(Q)$主峰增大了大约 30%,并且变得更锐。这种现象说明有原子的重排,导致玻璃体的拓扑有序更加明晰和扩展。退火 200h[1]后的相关函数 $G(R)$在较大距离处有更大的振荡,增大了约 100%(图 4-28)。关于弛豫对 $S(Q)$、密度和有序增加的这种效应,Brüning(1990)及 Brüning 和 Ström-Olsen(1990)发展了一种定量描述方法。

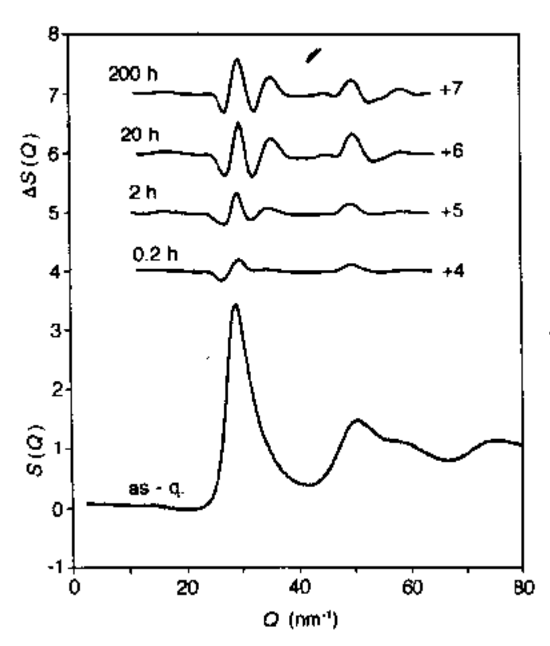


图 4-27 非晶 $Ni_{32}Pd_{52}P_{16}$的全 F-Z 结构因数及其变化 $\Delta S=S_{ann}-S_{as-q}$。急冷态样品和 297℃退火弛豫样品(Schaal 等,1988a)

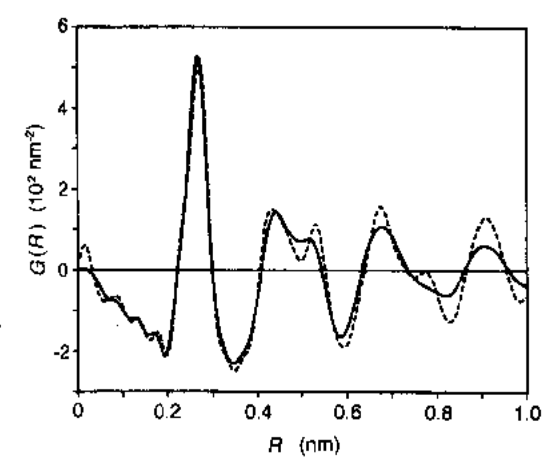


图 4-28 非晶 $Ni_{32}Pd_{52}P_{16}$的全 F-Z 相关函数。(——)急冷态,(...)297℃退火 200h

可以用含时间的定量参数 $M(t,T)$度量结构函数 $Q[S(Q)-1]$振荡的增加。对于 $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ 玻璃,Egami(1978)证明,$M(t,T)=A(T)\log t+B(T)T$。

在 $Ni_{32}Pd_{52}P_{16}$的弛豫实验中(Schaal 等,1988a),对结构弛豫的时间和温度规律进行了相似的研究。研究结果表明,可以用不同的

1)原文为 20h,有误。——译者注

热处理制度获得这种玻璃的同一种弛豫状态。这说明，无论是保持时间不变而温度线性增高，还是保持温度不变而时间按对数规律增长，其结构变化都相同。由此可以得出结论，弛豫的时间和温度规律遵从 Gibbs 等(1983)提出的理论。

· p. 254 ·

弛豫效应可以影响拓扑短程有序和(或)化学短程有序。那些涉及自由体积减少，即玻璃致密化的不可逆过程，都与 TSRO 有关。根据熵的理论，随温度上升，CSRO 度逐渐减小。因而，温度变化时 CSRO 的弛豫是可逆过程。迄今为止，我们几乎没有什么信息涉及金属玻璃在结构弛豫时发生的微观过程。这需要对偏结构因数和相关函数进行详细研究，但至今在这一方面几乎没做什么研究。Calvayrac 等(1986)和 Lefébvre 等(1988)同位素代换中子衍射法测定了非晶 $Ni_{63.7}Zr_{36.3}$在急冷态及弛豫退火后的偏 F-Z 和 B-T 结构因数。他们报导，主要效应与 TSRO 函数 $S_{NN}(Q)$有关，但也影响 CSRO 函数 $S_{CC}(Q)$，两种函数都增大了振荡。$S_{CC}(Q)$的绝对增大值远小于 $S_{NN}(Q)$的，但两个函数的主峰高度都增加了 2%。Jergel 和 Mrafko(1984 和 1986)用 X 射线衍射研究了 Ti-Cu-Ni-Si 玻璃的结构弛豫。他们报导，急冷态玻璃在 $Q^p=0.6Q^I$ 处出现一个 CSRO 效应所特有的超前峰。在退火时超前峰的高度大大增加，其位置逐渐移向小 Q 值，降到 $Q^p=0.52Q^I$。由这个移位，作者认为，弛豫时除了 CSRO 效应，由于形成了二十面体的小原子团簇分布在较少有序的基体上，TSRO 越来越多地控制着超前峰的形状和位置。

Schaal 等(1988b)用同位素代换中子衍射测定了玻璃态 $Ni_{32}Pd_{52}P_{16}$在急冷态和不同温度退火弛豫后的原子间距和偏配位数，观察到的变化很小，与实验精度同一数量级。然而，弛豫时 Ni 和 Pd 之间以及 P 和 Pd 之间的配位数有增大的趋势(分别为 5%和 10%)，而 Ni-Ni 配位数有减少的趋势(5%)，同时伴有 Ni-Ni 原子间距的减小(2%)。在 0.37nm 和 0.57nm 之间的第 2 个 Ni-Ni 配位球壳区域，发现有最显著的变化(图 4-29)。标为 a，b，c，d，e 的特征峰表明，弛豫时在较大距离处的 Ni-Ni 相关性有十分明显的重组，而最近邻相关性几乎不受影响。这证明弛豫过程主要与键角重分布有关，从而导致较大距离处的配位壳层更加分明可辨。Pd 和 P 的相关性都没有这种很强的效应。这种现象可以归因于这些原子的迁移率很小。对于 Pd 来说，原子直径较大是其原因，而对于 P 来说是由于化学键合作用将其束缚在结构中。

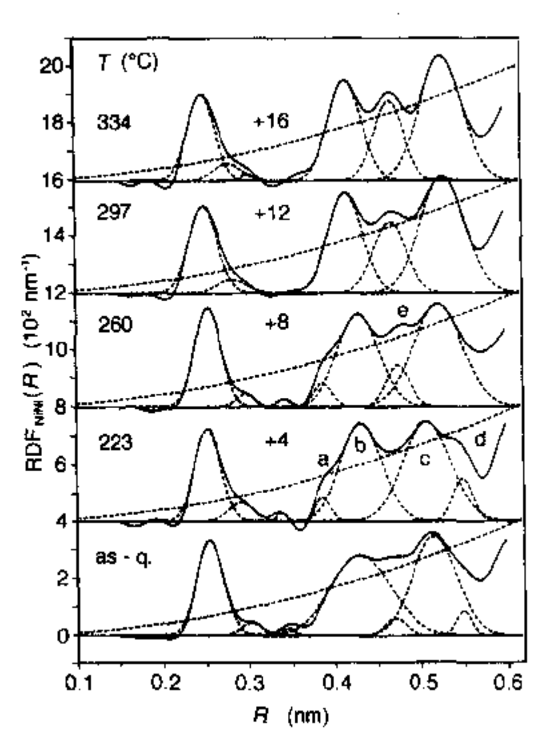


图 4-29 非晶 $Ni_{32}Pd_{52}P_{16}$两小时退火弛豫时偏径向分布函数 $RDF_{NiNi}(R)$的变化。虚线是高斯拟合(Schaal 等，1988b)

· p. 255 ·

4.4.5 结构模型

自从用实验评价非晶金属的结构特性以

来，人们一直试图发展各种结构模型能用于解释实验数据。至今，模型计算主要针对 T－M 类玻璃。这些计算的基础大不相同。本节选择了几种模型加以介绍，每一种都代表了其中一种观点。对 T－M 玻璃模型的评论可参见 Gaskell(1983)。

在早期，模型的建立仅仅用于模拟全 $G(R)$ 函数。全 $G(R)$ 函数主要通过 X 射线衍射测定，对于 T－M 玻璃来说基本上反映了 T 原子的分布。因而，金属原子硬球（直径为 σ_{HS}）的简单堆积模型，可以描述实测分布函数的一般特征，例如，在 $1.7\sigma_{HS}$ 和 $2.0\sigma_{HS}$ 附近第 2 峰分裂为两个子峰。从四面体（为了能充满空间，必须是有畸变的四面体）紧密堆积的观点，可以理解上述设想。我们可以从 4 个原子紧密接触所构造的四面体开始，再将新的 2 个原子置于 2 个三角形面上，那末这些附加原子的距离为 $1.67\sigma_{HS}$。$2.0\sigma_{HS}$ 附近的第 2 个子峰对应着 3 个共线原子。Ichikawa(1975)用构造单一尺寸硬球原子团簇的方法证明，玻璃体结构因数以及双体相关函数在第二最大峰的劈裂程度与构成原子团簇的四面体的畸变程度有关。随畸变增加，劈裂变得更不明显，直到最后变成类液体状态。

与此同时，评价一种二元金属玻璃模型必须依据它表示全部偏结构因数及偏相关函数的能力。在过去十年内，实验测定的几种玻璃的这些偏函数，再次促进了这些材料的模型构建。

在早期阶段，研究的问题在于非晶体是否仅是随机取向微晶（一种晶态相或两种晶相的混合物）的集合体。缺少长程有序和由此产生漫散射是由于晶粒尺寸细小，仅限于几个配位壳层。假设晶相里原子间距呈高斯分布，因而引入一定程度的无序，对双体分布函数进行了模拟。或者说，采用随机取向条件下的德拜表达式[见式(4-4)]，由上述原子间距计算了结构因数。然而，采用这些简单的近似不可能满意地描述实测 $G(R)$。问题之一在于晶粒的表面。大量的原子必然位于晶粒表面附近，其相应的双体相关函数并不明确，其贡献在这个模型中未加以考虑。在微晶模型里，玻璃不是物质的一种特殊状态，而是从单个晶粒到多晶（晶粒尺寸小至 2nm）的系列状态中的一个极端状态。因此，在玻璃的衍射花样里可以出现各种可能的中间阶段，（例如，不同冷速的熔体急冷样品）。然而，实际上在低冷速时没有观察到任何中间阶段，衍射花样显示两种不同的相，即尖锐的晶相峰迭加在非晶相的漫散射峰上。另一方面，事实上存在一类具有极小晶粒尺寸的材料，即最近日益受人重视的纳米晶体。

• p. 256 •

非晶体系的结构模型可以分为两大类：

(i) 基于液体理论的模型；

(ii) 基于三维团簇的模型。

(i)对于基于液体理论的模型，人们采用一个现有的理论方程将结构函数与对势函数联系起来，由适当的对势函数计算出结构函数。最广泛采用的一个模型是 Percus-Yevick 硬球模型(Percus 和 Yevick，1958；Ashcroft 和 Langreth，1967)，即势函数取决于原子间的硬芯相斥作用。考虑化学相互作用，可进一步改进模型(Hafner 等，1984；Pasturel 等，1988)。人们常认为，恰在玻璃转变之上的相应过冷液体可以作为非晶态的模型。

(ii)与液态合金的热力学平衡态理论分析模型相反，大多数金属玻璃模型属于第二大类，即构造三维的原子团簇。以前，是用球在实验室里构造。现在，通过计算机构造具有几千个原子的一套坐标来确定一个团簇。这些团簇包含的结构信息多于一维的实验函数

$G(R)$，即还包含有键角、局域对称和某些配位多面体的信息。为了进行对比，必须将模型投影到一维，而且，还必须对各原子位置进行平均。因而，与实验结果的对比必然失去大量的信息。团簇模型的重要优点在于，假若它与实验 $G(R)$ 吻合，则可以做为计算其他物理性质，如电学和力学性质的基础。而这些性质又能与实验数据进行对比。当然，密度是用于检验模型的头一个参数。

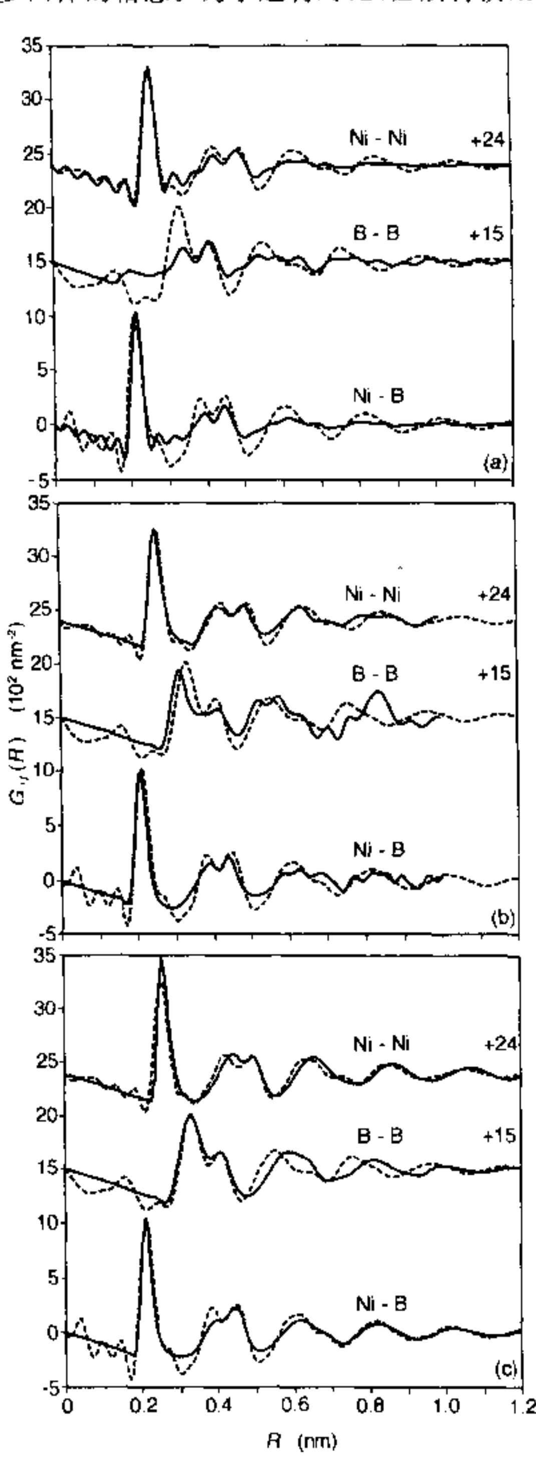


图 4-30 非晶 $Ni_{81}B_{19}$，偏 F Z 双体相关函数的模型计算(实线)和与图 4-5 中实验曲线(虚线)的对比。(a)DRPHS 模型(Lamparter 等，1982)。(b)SCD 模型(Dubois 等，1985)。(c)MD 模型(Beyer 和 Hoheisel，1983)

发展一个适宜的团簇模型，包括以下两个步骤：1)构造一组初始原子位置作为起始结构。2)改进这个结构。不可能明确无误地将现有的团簇模型划分为不同的几类。然而，我们可以粗略分为四类：硬球随机密堆(DRPHS)，立体化学模型(SCD)，分子动力学计算(MD)和 Monte Carlo 模拟(MC)。对于 DRPHS 和 SCD 模型，起始团簇的构造是至关重要的。而对于 MC 和 MD 模型，团簇的改进是关键。

• p. 257 •

a) DRPHS 模型：

严格地说，适宜的模型在改进后既不是随机的，也不是硬球的。在真实玻璃里见到的化学有序效应常常在某种程度上已体现在硬球的最初堆积之中，这包括对被模拟结构已知信息的直觉认知。Lamparter 等(1982)考虑了 CSRO，将 Bletry(1978)的计算机堆集算法应用于非晶 $Ni_{81}B_{19}$。5000 个二种不同尺寸的硬球成功地堆集在一起，其排序原则：小球(类金属原子)只被大球(金属原子)包围。此后，人们又引入温度因子来模拟球的软度，即展宽 $G_{ij}(R)$ 曲线的峰，但不包括任何松弛的改进效果。此模型的密度，还有配位数明显比实际玻璃小，因而，纵坐标采用倍增因子以便与实验 $G_{ij}(R)$ 的第一最大值幅度相匹配。实验和模型的对比见图 4-30(a)。两者的吻合程度不好，但模型已呈现出其主要特征，如原子间距和 B—B 相关曲线上特有的峰劈裂。显然，只要能避免 B—B 最近邻，这种非常简单的模型已能重建这

些特征。[图 4.30(b)和(c)将在本节后半部分讨论]。

• p. 258 •

采用下述的松弛方法，实验和模型达到了较好的吻合。使用适宜的对势函数，原子逐步地在受力方向上移动。经过几次循环迭代后最终达到最小势能。Fujiwara 等(1982)用模型计算了 $Fe_{80}B_{20}$的偏 $G_{ij}(R)$，并与 Nold 等(1981)的实验结果进行了对比(图 4-31)。初始团簇是由 1500 个二种尺寸的硬球随机堆积而成。采用 Morse 势函数对初始团簇结构进行松弛处理。强化有序效应的方法如下：选择 Fe—B 相互作用强于 Fe—Fe 相互作用，而在大于 1 个 B 原子尺寸的距离处 B—B 相互作用很弱。与未松弛的 Ni—B 模型相比，松弛处理的结果与实验吻合很好。然而，据作者报导，模型的配位数仍然小了 10%左右，并且在 $G_{ij}(R)$函数的细节有差异，实际玻璃似乎更有序，特别是在第二配位壳层范围。Lewis 和 Harris(1984)对非晶 $Fe_{80}B_{20}$进行了相似的模拟，其结果与实验数据也吻合良好，但所得配位数仍小 15%到 20%。

b) SCD 模型：

SCD 模型不是用单个原子堆集在一起，而是由几个原子组成的结构单元堆集而成，这种结构单元已包含了立体化学的短程有序。

Gaskell(1987)的三棱柱堆积(TPP)模型的基础如下：形成玻璃的那些过渡金属-类金属体系形成如 Fe_3P 和 Ni_3B 一类的晶态相，其中的类金属原子有 6 个金属原子配位，从而形成一个三棱柱，棱柱的三个矩形面上覆盖三个锥形，其他三个金属原子占据锥形顶部(图 4-32)。这种显然十分稳定的结构单元被认为也确定了相应 T—M 玻璃里类金属原子配位，只是带有较多的畸变。有证据支持这种观点，例如，在这种玻璃里有很强的 T—M 相互作用(说明有明确的 T—M 相关性)，通常观察到的配位数 Z_{MT}(=9)一般与类金属浓

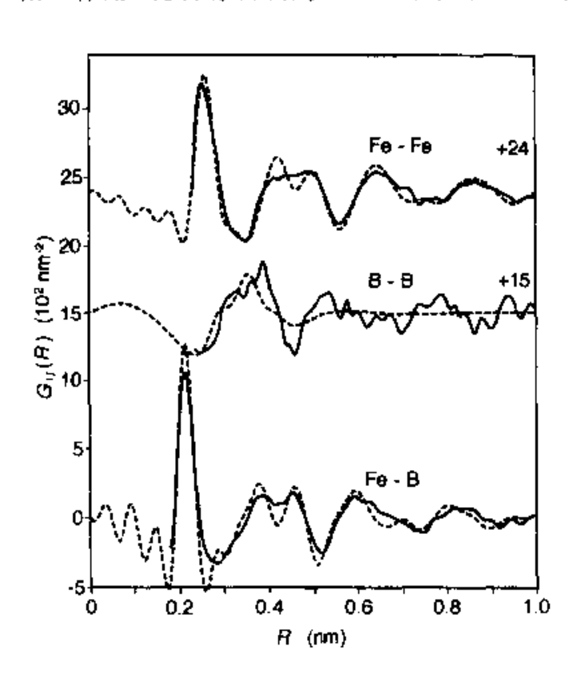


图 4-31　非晶 $Fe_{80}B_{20}$：DRPHS 模型计算的偏 F-Z 双体相关函数(实线，Fujiwara 等，1981)和实验曲线(虚线，Nold 等，1981)的对比

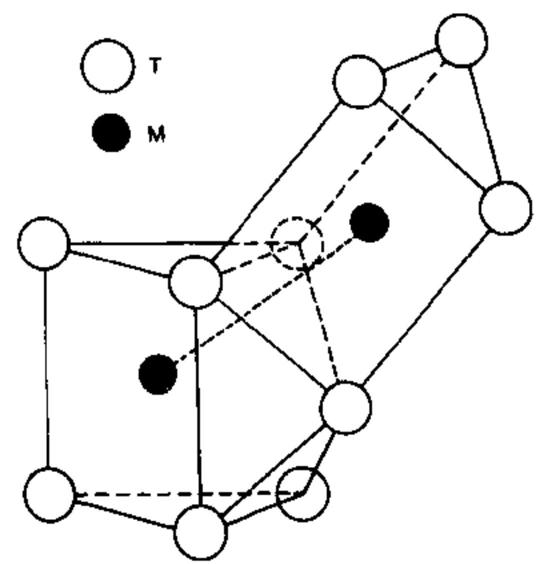


图 4-32　金属类金属结构单元：相邻联结的二个三棱柱有二个原子在共有边上，第二个三棱柱的另一个原子又是第一个三棱柱的一个面锥顶原子(图中仅示出一个面锥顶原子)，类金属原子位于三棱柱的中心

度无关。可以以不同方式堆积三棱柱单元。其中一种方式如图 4-32 所示，二个棱柱共有一个棱边，其中一个棱柱的一个面锥顶原子同时又在另一个近邻棱柱的顶角上。为了模拟 $Ni_{80}B_{20}$ 的结构，Dubios 等(1985)构造了一个由几千原子组成的团簇，采用化学孪生的概念堆积三棱柱，随后在 Lennard-Jones 势作用下进行松弛。作者报导，在最终松弛的团簇里，占主导地位的 M 原子的配位多面体也是带有面锥的畸变三棱柱。与图 4-30b 里 $Ni_{81}B_{19}$ 实验 $G_{ij}(R)$ 的对比表明，两者吻合良好，但也有差异，特别是在较大距离处 B—B 相关性有差异。

• p. 259 •

c) MD 模型

在 MD 模型里，初始团簇里的原子不仅有位置还有一定的速度。根据选好的对势，在逐步求解牛顿运动方程组过程中，这个模型得到进一步发展。为了模拟自液态到非晶态的急冷过程，在演化过程中的某些场合下，要降低原子速度。例如，$Ni_{81}B_{19}$ 的 MD 模型结果(Beyer 和 Hoheisel，1983)示于图 4-30c。模型团簇由 2048 个原子组成。采用 Lenard-Jones 势，所用 Ni—B 相互作用并不比 Ni—Ni 相互作用强许多，而 B—B 平衡双体间距取得较大。与实验 $G_{ij}(R)$ 吻合良好，其主要差异又是在较大距离处的 B—B 相关性。

d) MC 模型

这种方法不需要势函数。基于实验分布函数和(或)结构因数，进行模型的改进。计算的起点是计算机生成的某种初始原子组态。然后通过将随机选取的原子随机位移的方法，建立新的组态。若由新组态计算的偏结构函数与实验数据的吻合程度得到改善，则将它接收为新的初始团簇。否则，仅以某种概率接收它。在若干步操作后，吻合程度没有得到任何进一步的改进，这最终的团簇就认作为非晶合金的模型。显然，实验数据的质量是这种方法是否成功的至关重要的条件。McGreevy 和 Pusztai(1988)的 MC 计算机算法曾用于模拟非晶 $Ni_{67}B_{33}$ 的偏双体相关函数(Dusztai，1991)。结果见图 4-33，与实验数据的吻合非常好。

对于 $Ni_{81}B_{19}$ 金属玻璃的实验偏相关函数 $G_{ij}(R)$ 来说，各种不同方法均给出几乎相同的吻合程度，所以，很难确定哪一种方法最适用。这种一致性可能有两种解释，或者认为各种模型的松弛过程能导致类似的结构，或认为不同的三维模型可能导致相似的 G_{ij} 函数。因此，各种模型的对比，不仅需要通过实验参考函数，而且对各种模型直接采用相同的三维分析准则，并对比局域结构特征的分布。然而，至今几乎见不到这种对比性研究。

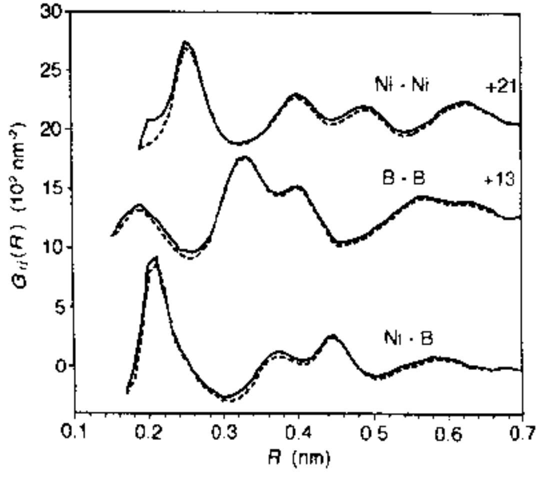


图 4-33 非晶 $Ni_{67}B_{33}$ MC 模型计算的偏partial双体相关函数(实线，Pusztai 等，1991)和实验曲线(虚线，Ishmaev 等，1987)的对比

• p. 260 •

Boudreaux 和 Frost(1981)分析了 T—M 合金的 DRPHS 模型与成份的关系。模型分两步由计算机产生(Boudreaux，1978)，起始的团簇是两种不同尺寸硬球的随机堆积，但要避免 M—M 最近邻接触。采用改进的

Lennard-Jones 势进行松弛处理，T－M 相互作用强度是 T－T 相互作用的两倍，M－M 相互作用很弱，并且其平衡间距较大。据称，类金属的配位原子十分有规则地占据作为主导配位多面体的八面体和三棱柱，并且，M 原子周围的最近邻金属原子数不依赖于成分。

对于 $Fe_{100-x}P_x$ 合金，Fujiwara 和 Ishii(1980)构造了一系列不含 P－P 近邻接触的 DRPHS 团簇，并进行了松弛处理。他们分析了 P 原子周围的几何组态，发现配位数 ZpFe＝9，它与成分无关，并发现大约 50％的 P 原子位于带面锥的三棱柱里。当然，某种特定配位多面体的分析结果取决于研究者在排除某种结构类型之前所允许达到的最大畸变程度。

Kizler(1988)和 Kizler 等(1988)就配位数和键角，分析了 $Fe_{80}B_{20}$和 $Ni_{81}B_{19}$的已有模型。对于晶态 Fe_3B 和五种不同模型，图 4-34 示出了第一近邻配位数 Z_{BT}的分布直方图，除了 Zweck 模型之外，其他模型都说明 Z_{BT}的最大值为 8，且各模型之间没有显示任何明显差异。大多数研究表明 $Z_{BT}=9$，而模型的 $Z_{BT}<9$，这可归因于模型团簇比实际玻璃的密度小。对称性应表现在三重相关函数中，其中包括有关角分布的信息。图 4-35 示出了 T－B－T 键角分布的直方图。他们都呈现了具有双峰结构的明显特征，但除了一些细节，并没有任何明显的差异。这些分析支持了这样一种观点，即在改进处理后各种模型变得十分相似。

注意衍射实验和通常的 EXAFS 仅产生非晶结构的一维图像。因此，发展一种能提供更高级相关信息，即三维原子排布的实验方法对于检验模型是十分重要的。

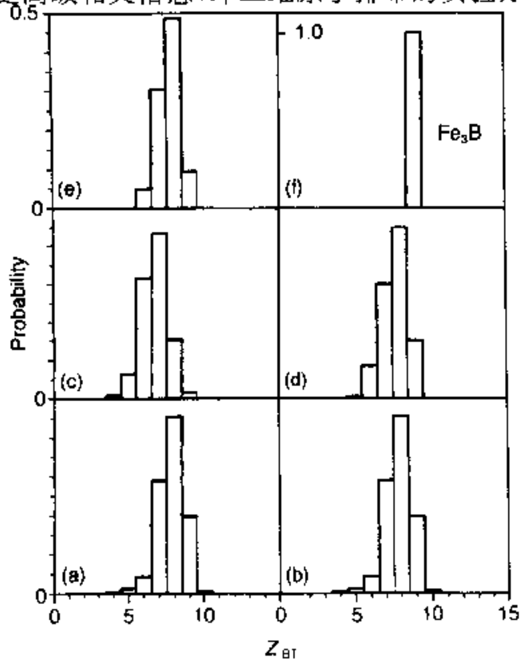


图 4-34 非晶 $Fe_{80}B_{20}$、$Ni_{81}B_{19}$和晶态 Fe_3B：不同模型计算的配位数 Z_{BT}(T＝Fe，Ni)的频率分布图。a)Beyer-Hoheisel(MD)，b)Dubois-Gaskell-le Caër (SCD)，c)Zweck (DRPHS)，d)Fujiwara (DRPHS)，e)Brandt (MD)，f) Fe_3B。(Kizler 等，1988；以及所引用的文献)

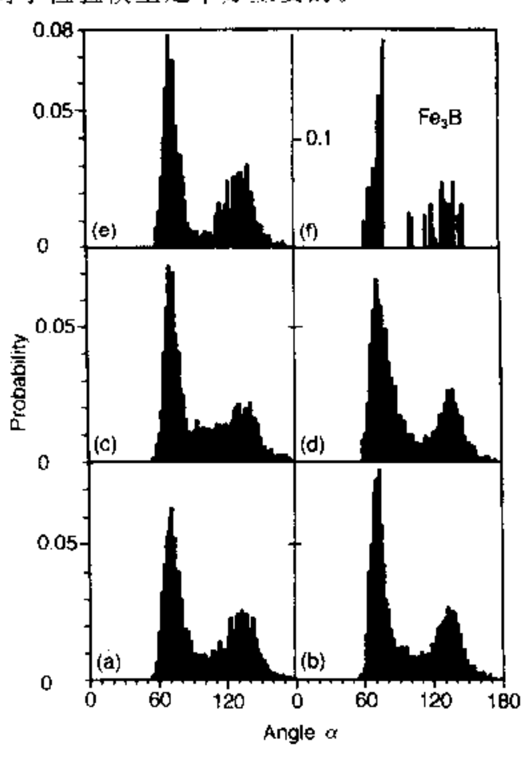


图 4-35 非晶 $Fe_{80}B_{20}$、$Ni_{81}B_{19}$和晶态 Fe_3B：不同模型计算的键角 α_{TBT}(T＝Fe，Ni)的频率分布图(Kizler 等，1988；及引用的文献)。曲线的标记参见图 4-34

· p. 261 ·

一个相当新的实验方法是 XANES(X 射线吸收近边结构)。结构里一种组元吸收谱的近限部分扩展到比吸收边高 50eV 左右。在较高能量处,XANES 逐渐过渡到 EXAFS 区域,而后者扩展到高于吸收边约 700eV 左右。在对应于低能光电子的 XANES 区域里,近邻壳层内的多重散射变得重要。多重散射同时涉及一个以上近邻原子,因而 XANES 谱的特点是对较高级相关性,即对环境的键角和对称性十分敏感。

Kizler 等(1989)对急冷非晶 $Fe_{80}B_{20}$ 和溅射非晶 $Ni_{80}B_{20}$ 进行了 XANES 研究,结果如图 4-36 所示。采用 Durham 等(1981,1982)的新版本 XAWES 计算机算法(Vvedensky 等,1986),对多种已有模型团簇进行了理论计算,计算结果与实验谱进行了对比。每种计算谱都代表了团簇中 40—50 个中心原子的平均结果。Ni—B 和 Fe—B 玻璃的实验谱非常相似,都由两个峰和中间的小隆起组成。Fe—B 合金的两个峰之间的间隔稍小些,其原因在于 Fe 原子直径比 Ni 原子直径稍大,使 Fe—B 合金的原子间距较大。

· p. 262 ·

就总体特征而言,计算 XANES 曲线与实验曲线吻合良好。由此可知,对于无序合金,XANES 理论亦可产生逼真的结果,不同的结构模型都或多或少地提供了近程有序的主要特点。

但是,就图 4-36 里两峰的间隔和两峰之间的中间区域而言,在细节上有一定差异。与实验曲线相似,Dubois 模型(b)在箭头指示处呈现一个隆起,而 Zweck 模型(c)的隆起较不明显。Dubois 模型最清楚地显示了两峰间的距离(对于 $Fe_{80}B_{20}$ 为 29.8eV,对于 $Ni_{80}B_{20}$ 为 30.5 eV)这个研究得出一个重要结果,即 XANES 谱不仅仅涉及中心原子与最近邻原子间的键角,而且至少与第二近邻配位壳层有关。图 4-36 中的虚线(bs)没有考虑多重散射,即仅根据双体相关性计算的。与包含了多重散射效应的曲线(b)对比表明,不是 XANES 谱的总体形状,仅仅是其细节取决于特有的三维原子排布。

对于非晶和熔融合金来说,由实验和理论计算 XANES 谱的进一步研究,期望能得出新的有用结构信息,以弥补衍射方法之不足。

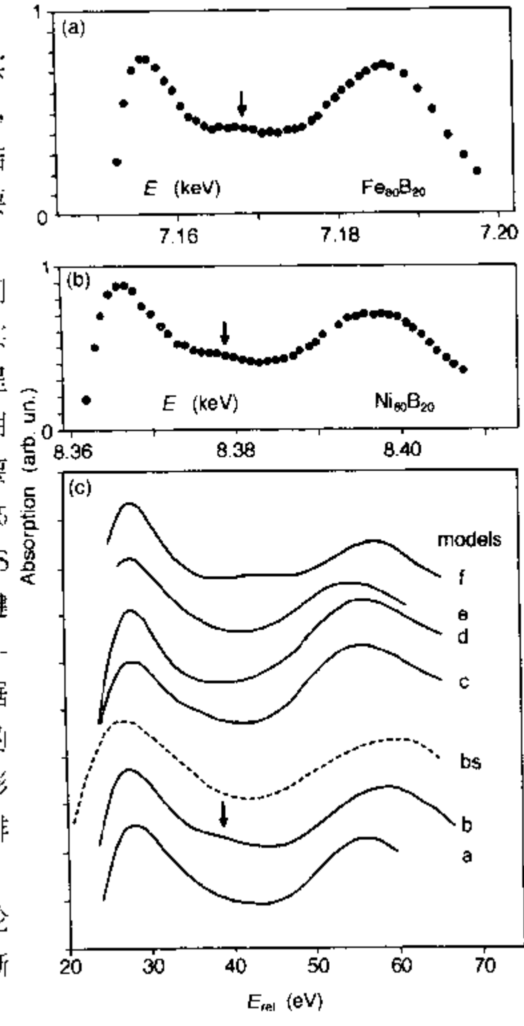


图 4-36 非晶 $Fe_{80}B_{20}$ 和 $Ni_{80}B_{20}$;实验和计算 XANES 谱的对比(Kizler 等,1989)。虚线是未考虑多重散射的计算结果。曲线(f)是晶态 Fe_3B 的结果。各曲线的标记参见图 4-34

总结本节的模型计算,有两个普遍性问题需要加以说明:

(i) 通常采用球形势函数进行模型的改进。但在真实的金属类金属玻璃里,明显的化

学相互作用一般是方向性键，从而使 M－T 配位多面体的界定更严格。因此，在真实玻璃里存在的 M－T 配位数的分布可能比模型的更窄些。

• p. 263 •

(ii) 现有模型均未考虑相分离现象。相分离原因在于玻璃倾向于局域建立一定的化学配比，并可能在几 nm 尺寸范围里伴有更高有序度。注意，具有 5000 个原子的模型团簇直径仅为几 nm 的数量级。

4.5 熔融态金属合金的结构

将熔融合金与熔融元素进行对比，有助于理解熔融合金的结构特征。因而，本节第一部分里，简略介绍了熔融元素的结构。

4.5.1 元素

自从 Debye 和 Menke(1930)首次研究液态汞的衍射实验以来，几乎所有的液态元素都已用衍射法研究过。

图 4-37 举例示出了某些液态元素的结构因数 $S(Q)$，图 4-38 是其傅里叶变换 $G(R)$。纯元素的 $S(Q)$代表密度密度 Bhatia-Thornton 结构因数 $S(Q)$。在 $Q=0$ 时，它等于式(4-30)中的压缩率项。对于处于熔点附近的所有液态简单金属而言，元素 Zn 和 Cs(100 C)的 $S(Q)$和 $G(R)$的总体形状是典型的。对于 Zn、Cd 和 Hg 等少数几种元素来说，最大值是非对称的，在左侧更平缓些。表 4-4 中汇集了几种液态金属的结构参数，每一种元素代表了

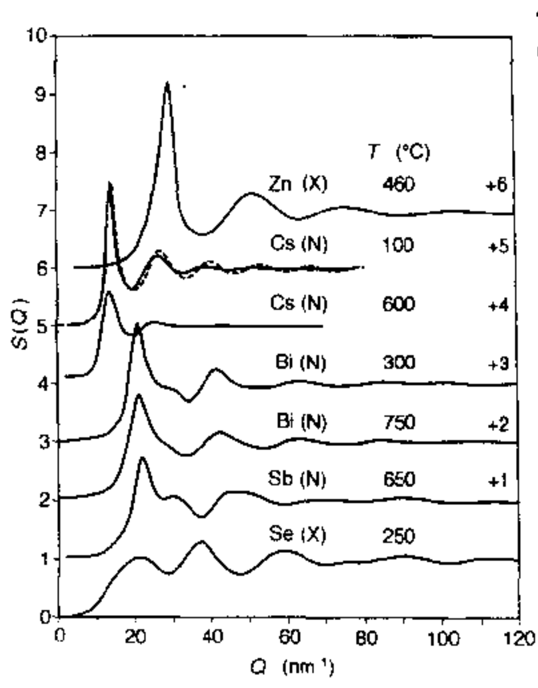


图 4-37 液体元素的结构因数。Zn：Bühler 等(1987)，Cs：Martin 等(1980a)，Bi、Sb：Lamparter 等(1976)，Se：Waseda(1980)。X＝X 射线衍射，N＝中子衍射。虚线是对 Cs 采用 Percus-Yevick 硬球模型计算的

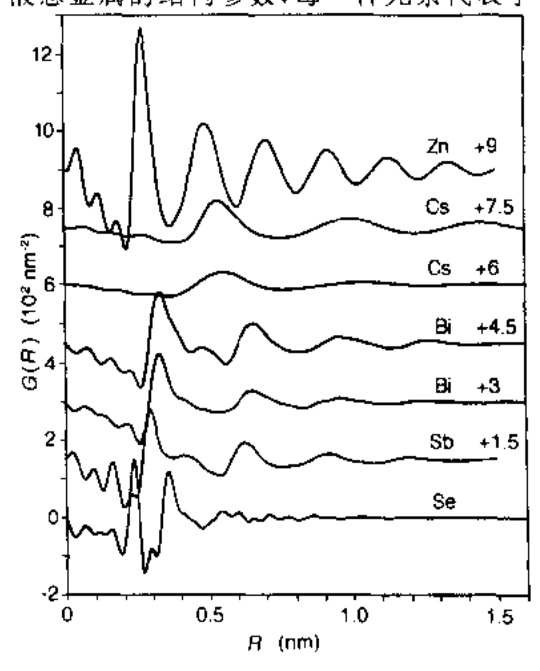


图 4-38 液体元素的双体相关函数，由图 4-37 的结构因数计算所得

周 期表中的一族。可以看出总体特征的相似性。$S(Q)$中第一峰的宽度 ΔQ^l 可以度量拓扑有序的空间范围，即所谓的相关长度 R_t[见式(4-12)]。表 4-4 中的数字表明，有序扩展到大约 $R_t-1.5-2.0$nm。

· p. 264 ·

表 4-4 液态元素的结构参数(选自文献)

R^l＝第一近邻间距，D^{st}＝原子直径，Z^l＝配位数，Z^l_S＝固态配位数，

R_t＝相关长度，σ_{HS}＝Percus-Yevick 模型里的硬球直径，Y＝堆积分数

元素 T[C]	R^l[nm] D^{st}[nm]	Z^l Z^l_S	R_t[nm] σ_{HS}/R^l Y	
Na	0.381	10.4	1.9	0.87
105	0.38	8		0.46
Mg	0.32	10.9	1.4	0.89
700	0.32	12		0.46
Ti	0.317	10.9		0.80
1700	0.294	12		0.44
Fe	0.258	10.6	1.4	0.86
1550	0.252	8		0.44
Cu	0.257	11.3	1.3	0.88
1150	0.256	12		0.46
Zn	0.27	10.8	1.4	0.89
450	0.276	12		0.46
Ga	0.28	10.4	1.4	0.95
50	0.282	7		0.43
Ge	0.263	6.5		0.9
960	0.274	4		0.38
Sb	0.299	5.6	1.4	0.96
650	0.318	6		0.40
Se	0.236	2.1	0.6	
250	0.28	6		

最近邻间距 R^l 很接近固态元素的 Goldschmidt 直径 D^{st}。这意味着，对于研究一种元素在液态和固态之间结构的差异和相似性来说，原子间距不是一个足够灵敏的参数。

然而，熔化时配位数的变化很明显。对于典型液态金属，Z^l 在 9 和 11 之间，小于密排固体的配位数 12。对于那些固态是密排结构的情况，熔化时配位数下降。在熔点引入大量缺陷可对此做出解释。对于固态非密排的情况，如 $Z^l=8$ 的体心立方晶体，或 $Z^l=4$ 的金刚石结构来说，熔化时配位数有增加的倾向。

基于统计力学原理的液态金属理论领域里，已提出几种方程将双体分布函数与对势函数联系起来。但是，这些关系式一般仅仅是近似的，因为两个原子间的相互作用也涉及其他原子，因而必须加以适当考虑。另一方面，基于特定的对势函数，现已采用计算机实验(例如，分子动力学方法和 Monte Carlo 法)来模拟原子结构和分布函数。因此，计算机实验提供了一种严格检验理论方程的方法。关于液态理论及计算机模拟的详细介绍，请参看教科书[Rice 和 Gray(1965)，Faber(1972)和 Shimoji(1977)]。

一个经常采用，但不是非常逼真的模型是 Percus-Yevick 硬球模型(Percus 和 Yevick，1958；Ashroft 和 Longreth，1967)。由此得到一个有关结构因数的分析表达式，即硬球直径 σ_{HS}和堆积分数 Y 的函数关系：

$$Y=\frac{\pi}{6}\rho_0\sigma_{HS}^3 \tag{4-43}$$

将 Percus-Yevick 模型用于二元合金的计算机程序代码，见 Waseda(1980)的参考书。通过调整 σ_{HS}，用这个模型拟合了刚超过熔点的实验结构因数，得到 $\sigma_{HS}=(0.85\cdots0.9)\times R^1$。(注意，$R^1$ 是最可几距离，而 σ_{HS}是最小可能的距离。)

堆积分数 Y 的值可由 ρ_0 和 σ_{HS}计算，约为 0.46。把硬球模型应用于液态 Cs(图 4-37)和 Au(图 4-58)的 $S(Q)$，结果表明在主最大值的范围内两者是吻合的。然而，后面的振荡在相位上不同，且模型曲线的振幅太高。因此可知，主要特征取决于硬芯离子离子相斥作用，而对于细节的描述，则需要一个具有较软相斥作用并具有吸引力的更真实的对势函数。事实上，常常由实测结构因数导出有效对势函数(例如，Hasegawa 和 Young，1978；Schommers，1984)，反之亦然(Hafner，1984)。

随温度升高，简单液体的结构因数的峰变得更平坦和更宽，但不改变其位置(图 4-37 里的 Cs)。在真实空间里，这意味着配位数的减少，而不是距离的增加。将硬球模型应用于不同温度的实验 $S(Q)$，结果表明当温度升高时，堆积分数按下式减少：

$$Y(T)=Y_0\exp(-Y_1T) \tag{4-44}$$

Waseda(1980)的书中汇集了参数 Y_0 和 Y_1 的数值。

熔融态半金属的结构不同于简单液体金属，这种差异随具体元素而不同，并且不能用硬球模型描述。其结构因数具有更为复杂的形状，许多场合(Ga，Sn，Ge，Si，Bi，Sb)下在主峰的高 Q 侧有一个肩台或者甚至有一个附加峰，例如，图 4-37 的 Bi 和 Sb，图 4-39 的 Sn、Ge 和 Si。图 4-39 中ⅣB 族液态元素的结构因数(Gabathuler 和 Steeb，1979)表明，由较多金属性的 Pb 到较少金属性的 Si，上述特点更加突出，同时其固态键合的共价性增大。

• p. 266 •

有些研究工作，将这种双峰型结构因数的产生归因于在液态有两种拓扑有序共存，因而有两个不同的第一近邻距离。Orton(1975，1980)曾指出，对许多种液态多价金属采用两种直径硬球的 Percus-Yevick 模型，得到的结构因数上都呈现一个肩台。较小原子间距属于 P 型方向键结合，而较大间距属于金属键结合。

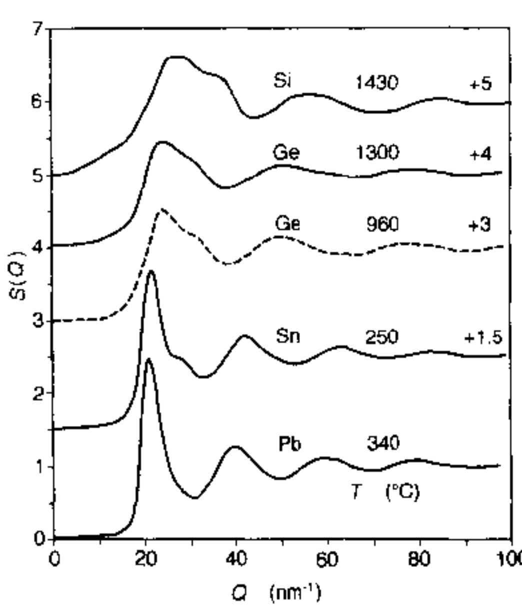


图 4-39 液态ⅣB 族元素的结构因数，中子衍射法(Gabathuler 和 Steeb，1979)

采用同样的方法，即假设这些元素的晶态和非晶态都存在共价键，有些研究者认为，在熔融态原子局域地在金属和共价结构状态之间变动。在 Sb 和 Bi(Lamparter 等，1976)、Pb 和 Sn 以及 Ge(Gabathuler 和 Steeb，1979)的模型计算中，金属键部分采用硬球模型，而共价键部分采用四面体单元。

与简单金属不同，根据上述观点，这些熔体具有较低配位数(表 4-4)的原因在于它是两种配位数的平均值，即四面体的配位数 3

或 4 与金属键配位数 10 之间的平均值。对于液态 Sb，发现有两种 Sb—Sb 间距：0.278 和 0.317nm。它们分别是 Sb 的共价键直径和原子直径。这些半金属的结构因数随温度变化的特点在于，肩台的高度随温度上升而下降（见图 4-37 的 Bi）。这表明熔体变得更金属性。

根据不同的对势函数，已对这些肩台进行了若干理论分析（Silbert 和 Young，1976；Levesque 和 Weis，1977；Oberle 和 Beck，1979；Beck 和 Oberle，1980；Mon 等，1979；Regnaut 等，1980；Hafner，1984）。Oberle 和 Beck（1979）定性地描述了势函数与 $S(Q)$ 之间的关联。其主要特征，如主峰，取决于势函数的相斥部分，并可以用硬芯排斥作用很好地模拟。势函数的长程尾部有振荡，其占主导地位的波长取决于 Fermi 波矢，即价电子数。对于价电子数大于 3 的金属，这个波长的傅氏组分位于 $S(Q)$ 主峰的高 Q 侧。

像 Se（见图 4-37）和 Te 这样的液态半金属，其结构因数更不同于简单液体金属。它们的配位数很低（Se 为 2，Te 为 3），用链状或环状结构来解释。详情可参见 Waseda（1980）的书。

4.5.2 合金

按其结构、电子和热力学性质，熔融金属合金可分为三大数（Sauerwald，1943 和 1950）：统计型，化合物型和偏聚型合金。在统计型合金里，不同类原子随机分布。当两类原子的化学性质和尺寸十分接近时，就形成统计型合金。其偏结构因数和偏相关函数都十分相似，并且随成份不发生大的变化。因而，合金的结构参数可以由其纯元素的结构参数通过内插法预测。这种合金的混合热很小。

• p. 267 •

下面讨论几种非统计分布的二元合金。虽然，早在非晶金属合金研究前 20 年已开展了熔融金属合金的结构研究，但已测定了偏结构函数的液体系统数目仍然很少。这是因为高温下液态实验非常困难。多数情况下，仅仅依据全结构因数，而不是偏结构因数推断其结构性质（例如，Steeb，1968）。

4.5.2.1 化合物型合金

在这种合金里，异类原子间的化学相互作用比同类原子间的要强。这就产生短程有序，异类原子优先形成原子对，即异类配位。这种合金有负的混合热。在大多数情况里，化学相互作用的根源是组元的电负性之间有明显的差异。这种差异引起某种程度的电荷转移，影响原子间距和配位数。许多这种合金由碱金属或碱土金属与周期表中较高族数的元素组成，例如，Li—Pb，Mg—Sn 和 Cs—Au 合金。表 4-5 列出了一些化合物型合金的某些结构参数。在有些合金成份处，直到很高温度都存在一种稳定的固态金属间相。经常发现，在这种成份处形成化合物的倾向最大。

Mg—Sn 系是首批用 X 射线衍射法观察其异类配位的合金系之一（Steeb 和 Entress，1966）。图 4-40 示出了液态 Mg—Sn 合金系的全 F—Z 结构因数。其最主要的特征是主峰前在 $Q=16\text{nm}^{-1}$ 附近有一个超前峰，而对于纯元素测不到此峰，这表明这些合金里存在化学有序。今天我们已知，超前峰是 Bhatia-Thornton 偏结构因数 $S_{CC}(Q)$ 的第一峰，而主峰属于偏结构因数 $S_{NN}(Q)$。在 Mg_2Sn 成分处，$S_{CC}(Q)$ 峰高最大，即有序化效应最强。图 4-41 对比了结构参数和其他几个性质。与统计分布的线性关系相比，最近邻间距和配位数

有一个负的偏差。与液态 Mg 和液态 Sn 的原子直径的平均值对比，Mg 和 Sn 之间的化学相互作用引起 Mg－Sn 间距的收缩。在相图中，存在一个稳定的金属间化合物 Mg_2Sn，其熔点为明显的最大值。显然，产生这种固态化合物的化学相互作用在液态仍然存在。这就伴随着出现电阻最大值、粘度最大值(即原子迁移率的最小值)以及热力学函数(混合熵和过稳定性)的最大值。超前峰的宽度 ΔQ^P 和图 4-40 里主峰的 ΔQ^I 同样小。这表明在实空间里，Mg－Sn 熔体的化学有序和拓扑有序的扩展范围相同。

表 4-5 液态化合物型合金的结构参数

T＝温度。Q^P＝第一个 S_{CC}峰的位置。Q^I＝第一个 S_{NN}峰的位置，Q^P/Q^I＝两峰位之比，$S_{CC}(Q)^P$＝第一个 S_{CC}峰的高度(依据全 $S(Q)$确定)，Rt,Rc＝分别为拓扑和化学有序的相关长度，$\alpha^I(\alpha^I_{rel})$＝(相对)Warren-Cowley 短程有序参数，X＝X 射线衍射，N＝中子衍射

合金 文献、方法	T[℃]	Q^P/Q^I $S_{CC}(Q_P)$	R_t[nm] R_c[nm]	α^I α^I_{rel}
$Mg_{70}Zn_{30}$	接近 T_m	0.59	1.4	
Bühler 等(1987)，X		2.0*	0.90	
$Mg_{67}Sn_{33}$	接近 T_m	0.65	0.93	
Steeb 和 Entress (1966)，X		2.1*	0.98	
$Mg_{70}Bi_{30}$	接近 T_m	0.64	0.9	−0.44
Boos 和 Steeb (1977)，X，N		2.6	1.2	1.0
$Li_{70}Mg_{30}$	接近 T_m	$Q^P=15.3nm^{-1}$	—	−0.04
Chieux 和 Ruppersberg (1980)		1.24	0.70	0.09
N，$(f)=0$				
$Li_{72}Ag_{28}$	接近 T_m	$Q^P=17.7nm^{-1}$	—	−0.15
Chieux 和 Ruppersberg (1980)		1.58	0.80	0.39
N，$(f)=0$				
$Li_{77}Ga_{23}$	475	$Q^P=15nm^{-1}$	…	−0.09
Reijers 等(1989c)，N，$(f)=0$		1.33	0.66	0.30
$Li_{72.5}Sn_{27.5}$	750	$Q^P=15.6nm^{-1}$	·	−0.16
Ablas 等(1984)，N，$(f)=0$		1.44	1.8	0.42
$Li_{80}Pb_{20}$	722	0.63		−0.25
Ruppersberg 和 Reiter(1982)		2.67	2.0	1.0
N，$(f)=0$	802	…		
		2.38	1.8	
	952	…	—	
		2.06	1.6	
$Cu_{66}Ti_{34}$	950	0.61	0.82	−0.08
Fenglai 等(1986)，N*		1.29	0.79	0.16

* $S_{NC}=0$，S_{NN}由 Percus-Yevick 模型计算。

• p. 268 •

对于那些配位数和间距偏离统计数值中等程度的化合物型合金，认为化学效应对拓扑有序的影响不大。与具有短程有序的固溶体相似，这些合金归属于代换型化合物体系。Mg－Sn 熔体可近似划归为这类合金。在有很强超前峰(图 4-40)时，$S(Q)$的主峰[属于 $S_{NN}(Q)$的]没有急剧的变化。

• p. 269 •

另外一些化合物型合金系有复杂的拓扑和化学有序效应，它们不能归属于一种特殊类型。Weber 等(1979)用 X 射线和中子衍射实验得到了 Mg－Bi 熔体的全 A-L 结构因数

(见图 4-42)。中子衍射主要得到 $S_{NN}(Q)$，而 Mg－Bi 系的 X 射线衍射对 $S_{CC}(Q)$ 也很敏感（下面将加以讨论）。对于 30at%Bi 的合金，X 射线曲线上 $Q=16\mathrm{nm}^{-1}$ 处的超前峰甚至比主峰还高。中子曲线仅在主峰左侧有一个肩台样的超前峰。在 40at%Bi，即在 Mg_3Bi_2 的化学定比成分处，除了超前峰外，主峰还有一个复杂的双峰结构，这说明在 Mg 和 Bi 合金化时拓扑短程有序发生明显的重组变化。在这个成分，图 4-43 中子衍射测得的配位数有一个明显的最小值，而在固态存在一个非常稳定的金属间化合物。显然，Mg－Bi 熔体不属于代换型熔体。此外，液态 Mg_3Bi_2 有很低的电导率($45\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$)，说明合金是非金属性的(Enderby 和 Collings，1970)。

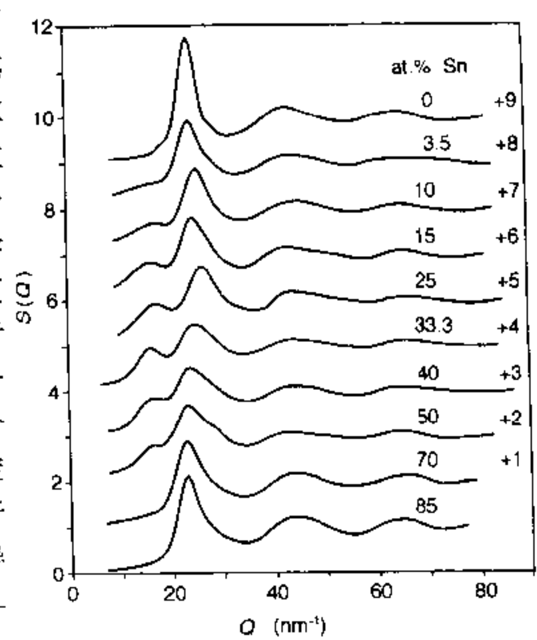


图 4-40　液态 Mg－Sn 合金系的全 F－Z 结构因数，X 射线衍射法(Steeb 和 Entress，1966)

• p. 270 •

为了获得短程有序的更详细描述，即短程有序参数值，必须确定偏结构因数，然而，仅有少数几种液体金属合金系已测定了偏结构因数。Enderbg 等(1966)首次估算了一个熔融合金的偏结构因数。他们用同位素代换中子衍射，研究了液态 Cu_6Sn_5。

通过中子衍射和 X 射线衍射配合，得到了 $Mg_{70}Bi_{30}$ 的偏 $S_{CC}(Q)$ 和 $S_{NN}(Q)$ (Boos 和 Steeb，1977)。按照式(4-25)，全 A-L 结构因数可用三个 Bhatia-Thornton 偏结构因数表示如下：

$$S^N = 0.95S_{NN} + 0.05S_{CC} - 0.93S_{NC}$$

$$S^X = 0.51S_{NN} + 0.49S_{CC} - 2.18S_{NC}$$

在式(4-25)中，Mg 和 Bi 的 X 射线散射因数 f 分别为 12 和 83(取决于 $Q=0$ 处的原子数)，中子的为 0.54 和 0.85(单位为 10^{-12}cm)。X 射线的 f_{Mg} 和 f_{Bi} 的差别远大于中子的，因而在 X 射线实验里偏结构因数 S_{CC} 的贡献要大一个数量级。对于这三个偏结构因数，两种辐射产生两个方程。对于组元原子直径相差不大(即尺寸效应不大)的场合，S_{NC} 的贡献很小，若忽略 S_{NC} 的贡献就可从这两个方程求解出 S_{NN} 和 S_{CC}。这样处理就得到图 4-44 的偏结构因数 $S_{NN}(Q)$ 和 $S_{CC}(Q)$。$S_{CC}(Q)$ 有很强的振荡，说明由于很强的化学有序效应，存在浓度的涨落。按照式(4-29)，由对应的傅氏变换 $G_{NN}(R)$ 和 $G_{CC}(R)$ 计算，得到了 Warren-Cowley 短程有序参数 $\alpha^l=-0.44$。这是最大的可能的负值($\alpha^l_{min}=-C_{Bi}/C_{Mg}=-0.43$)，因而表明在液态 $Mg_{70}Bi_{30}$ 有最大的可能的短程有序度。

• p. 271 •

Li 具有负的中子散射长度。对于某些含 Li 合金，将一定量的 Li 与第二组元合金化可以制备出所谓的“零”合金，即合金的平均散射长度〈f〉为零。根据式(4-25)，这种合金的中子衍射直接得到偏结构因数 $S_{CC}(Q)$(参见 Chiex 和 Ruppersberg 的评论和其中文献，1980；Ruppersberg 和 Reiter，1982)。图 4-45(a)示出了液态 $Li_{80}Pb_{20}$ 在两个温度的 $S_{CC}(Q)$

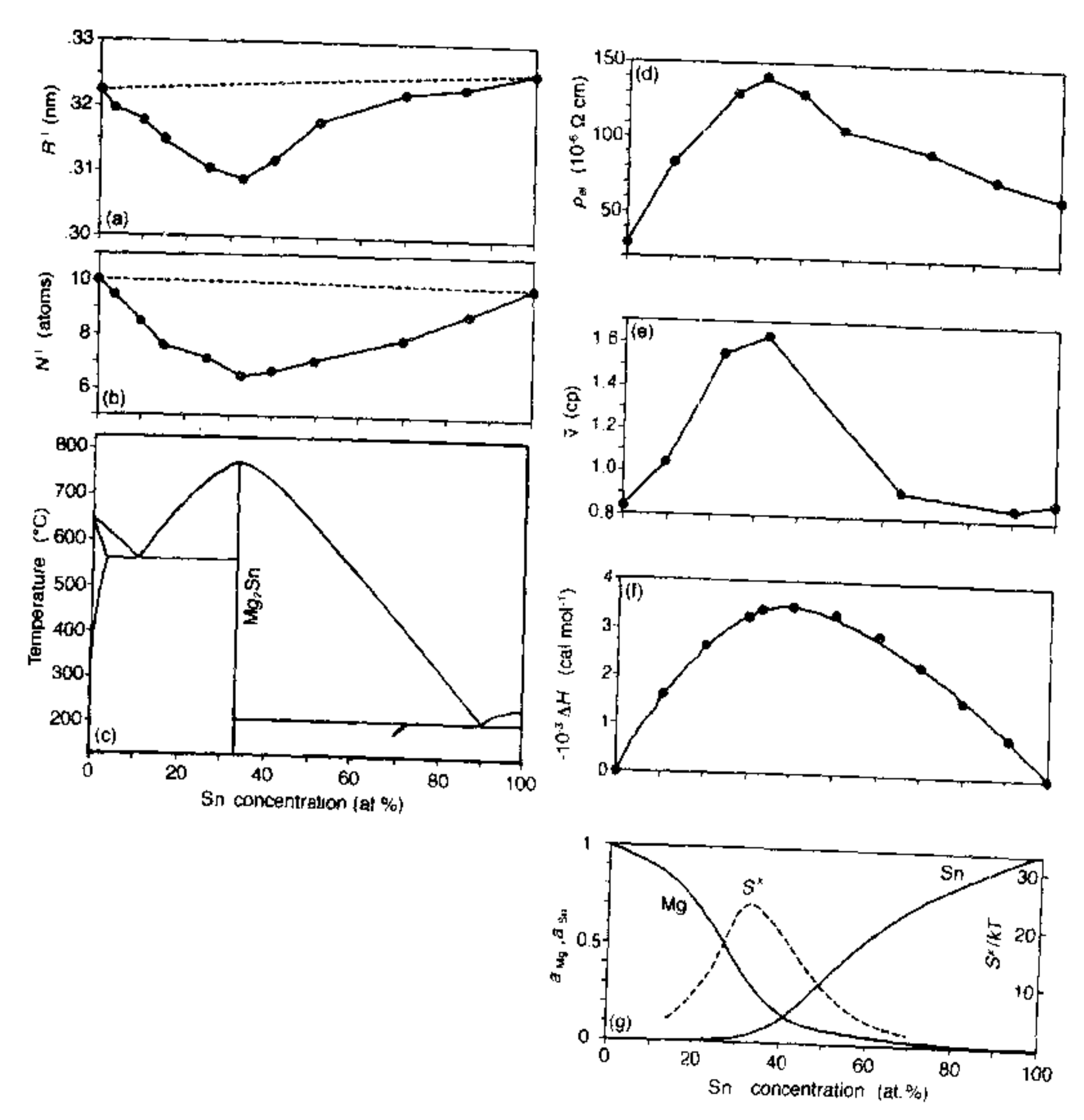


图 4-41 液态 Mg—Sn 合金的结构和其他物理性质。a)表观原子间距 R^l，b)表观配位数 N^l，c)相图，d)电阻率 ρ_{el}，e)粘度 $\bar{\nu}$，f)混合熵 ΔH，g)热力学活度 a_{Mg}和 a_{Sn}，以及 Darken 过稳定性 S^*（Steeb 和 Entress，1966，以及所引文献）

函数和 $Li_{72}Ag_{28}$、$Li_{70}Mg_{30}$的 $S_{CC}(Q)$函数。含 Pb 熔体的化学有序比其他两种合金强得多：$S_{CC}(Q)$主峰较高较锐，这表明化学涨落更强和扩展范围更宽，而且 $S_{CC}(0)$较低，表明有较大的过稳定性[式(4-31)，(4-33)]。因而，这造成较大的短程有序参数，对于 720℃时的 Li—Pb，$\alpha^l=-0.25$，即按 $-C_{Pb}/C_{Li}$计算的最大值；而 Li—Ag 的 $\alpha^l=-0.15$，这是最大可能值的 40%左右。[图 4-45b 和 c 是计算的 $S_{CC}(Q)$函数，将在后面讨论]。对图 4-45a 的三个 S_{CC}函数进行傅里叶变换，就得到图 4-46 的 $4\pi R^2\rho_{CC}(R)$函数。$Li_{80}Pb_{20}$在 $R=0.295$nm 处，$Li_{72}Ag_{28}$在 $R=0.22$nm 处都有强的负值峰，说明倾向于有异类近邻。纯 Pb 的原子间距($R=0.34$nm)和纯 Li 的原子间距($R=0.30$nm)的平均值，明显大于 Li—Pb 合金的键长 $R=0.295$nm。这种收缩效应的原因是 Li 原子向 Pb 原子的电荷转移。根据经典的化合价理论，人们按照化学定比成分设想电子分布为$(Li^{1+})_4Pb^{4-}$。因此，结合键有一部分变成类盐

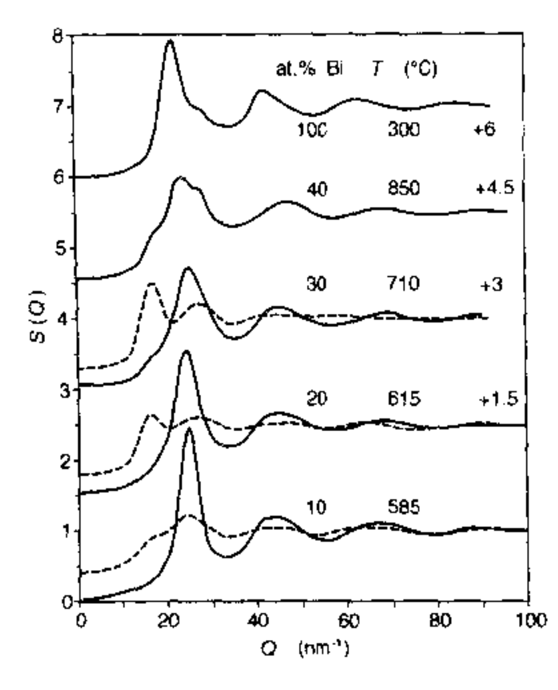


图 4-42 液态 Mg－Bi 合金的全 A-L 结构因数。(——)中子衍射，(- - -)X 射线衍射(Weber 等，1989)

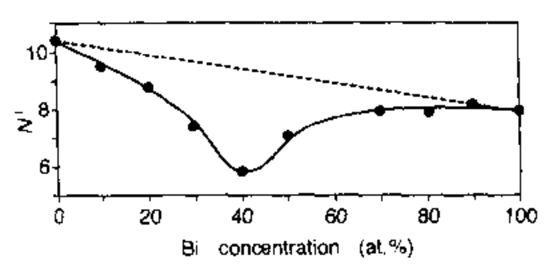


图 4-43 液态 Mg－Bi 合金的表观配位数 N^I，中子衍射实验。虚线是理想混合情况下的预测期值

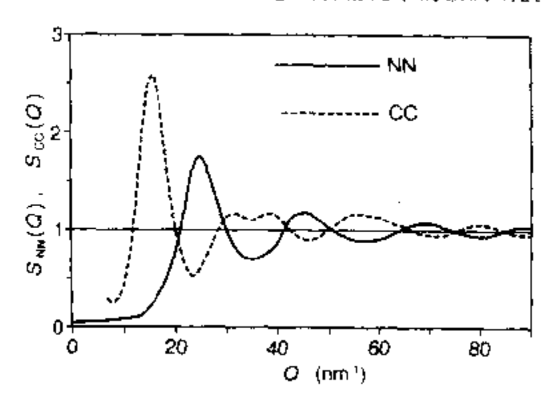


图 4-44 液态 $Mg_{70}Bi_{30}$的 B-T 偏结构因数 $S_{NN}(Q)$和 $S_{CC}(Q)$(Boos 和 Steeb，1977)

型。随温度上升，$S_{CC}(Q)$和 $G_{CC}(R)$的振荡幅度下降，$S_{CC}(Q)$的峰变宽。CSRO 的这种下降意味着液态合金变得更金属性。通常在化合物型合金里，随温度上升都观察到化学有序效应的下降。

• p. 272 •

最近，特别令人感兴趣的是通过急冷可以转变成金属玻璃的那些液态合金，问题就在于熔融状态下是否已存在与金属玻璃稳定性有关的短程有序。图 4-47 是刚高于熔点的熔融 Mg－Zn 合金系的全 X 射线结构因数(Bühler 等，1987)。$Q=15nm^{-1}$左右处的超前峰表明，存在异类配位的短程有序效应。由全函数的超前峰高度，并考虑到式(4-25)里$S_{CC}(Q)$的权重因子，对各种浓度估算了 $S_{CC}(Q)$超前峰高度的相对幅度。计算结果发现共晶成分$Mg_{70}Zn_{30}$合金里，短程有序最强。Mg－Zn 合金系里，金属间化合物 $MgZn_2$ 具有最高熔点。这表明 Mg－Zn 熔体在最稳定固相成分处并不具有最大的有序。在共晶成分附近，熔体可以快淬为玻璃。图 4-48 用实线示出了液态和非晶态 $Mg_{70}Zn_{30}$的 X 射线结构因数(Bühler，1987)。做为 CSRO 强度的相对度量，超前峰的高度证明了快淬时有序度上升。由 Mg－Zn 体系超前峰和主峰两者的宽度可知，拓扑有序相关长度($R_t=1.4$nm)和化学有度相关长度($R_c=0.9$nm)在液态和玻璃态是相同的。

• p. 273 •

Sakata 等(1981)和 Fenglai 等(1986)研究了液态 Cu－Ti 合金，并与急冷非晶态 Cu－Ti 的结果(Sakata 等，1982)进行了对比。由于 Ti 的中子散射长度为负值，故在中子衍射图中化学有序函数 $S_{CC}(Q)$的贡献很强。液态 $Cu_{66}Ti_{34}$的 $S_{CC}(Q)$超前峰(图 4-48)说明，液态存在 CSRO 效应，而在非晶态 CSRO 效应更强。此外，作者发现，CSRO 随成分的变化规

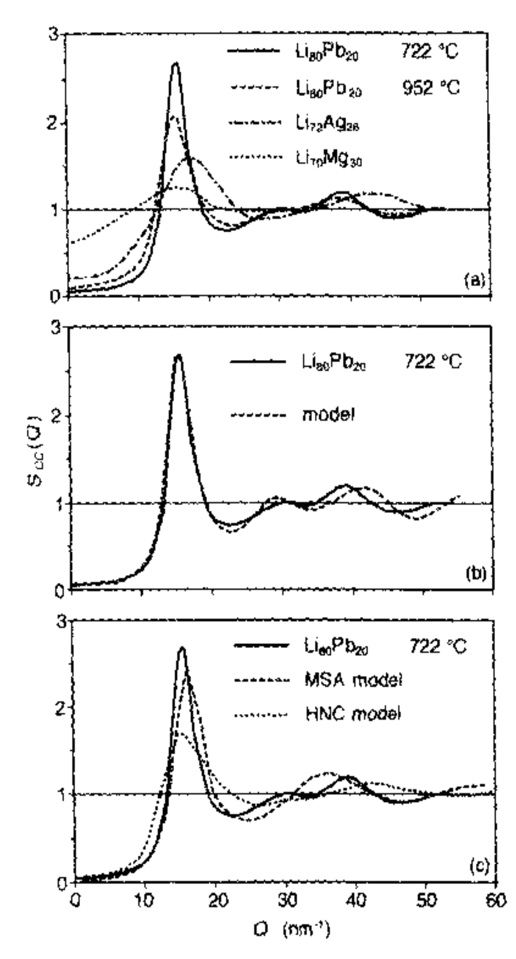


图 4-45 液态 Li－m 合金（m＝Pb，Ag，Mg）的 B－T 偏结构因数 $S_{cc}(Q)$。(a)实验曲线（Chieux 和 Ruppersberg，1980；Ruppersberg 和 Reiter，1982）；(b)（Hoshino，1984）和(c)（Copstake 等，1984）是 $Li_{80}Pb_{20}$ 在 722℃的实验曲线与理论模型的对比

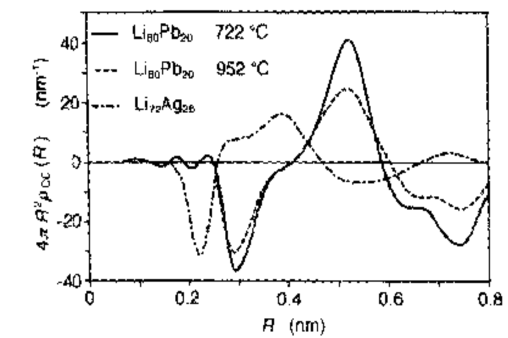


图 4-46 液态 $Li_{80}Pb_{20}$ 和 $Li_{72}Ag_{28}$ 的 B－T 偏相关函数 $4\pi R^2\rho_{cc}(R)$，由图 4-45a 的 $S_{cc}(Q)$ 计算所得

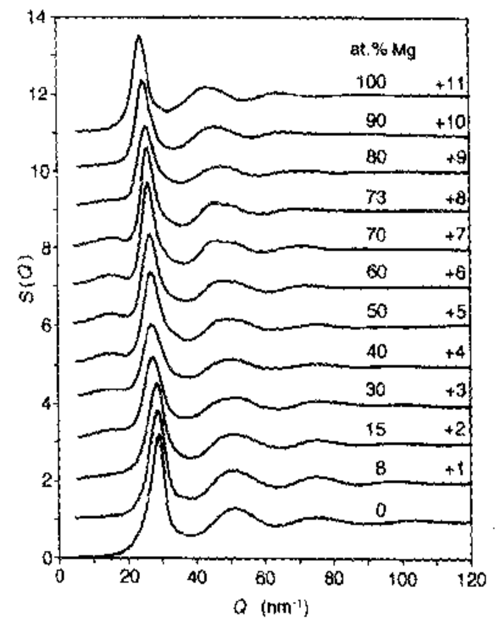


图 4-47 液态 Mg－Zn 合金系的 F-Z 全结构因数，温度为液相线上方 40K 处，用 X 射线衍射法测量（Bühler 等，1987）

律对于非晶态和熔融态是相似的。与 Mg－Zn 系相似，最强的 CSRO 与特别稳定的晶态相的成分并不重合。

$S(Q)$的第二最大值分裂为两个子峰（参见图 4-48）是玻璃形成熔体（图 4-48 里 70at％Mg 左右）的一个结构特征。这个特征在玻璃里更加明显，它表明除了化学有序外，与简单硬球模型相比，玻璃形成熔体的特点还有较高的拓扑有序度。过渡族金属类金属玻璃形成熔体里，也观察到拓扑结构的这种行为，例如，图 4-49 里 Fe－B 合金的相关函数 $G(R)$的第二最大峰有双峰结构（Nold 等，1983）。

至于说到化合物型液态金属合金里浓度涨落的本质，仍缺少有关的信息，因为只有少数体系能够确定全部的偏相关函数。就这些合金系里 CSRO 的本质而言，主要讨论下面两种不同的观点：

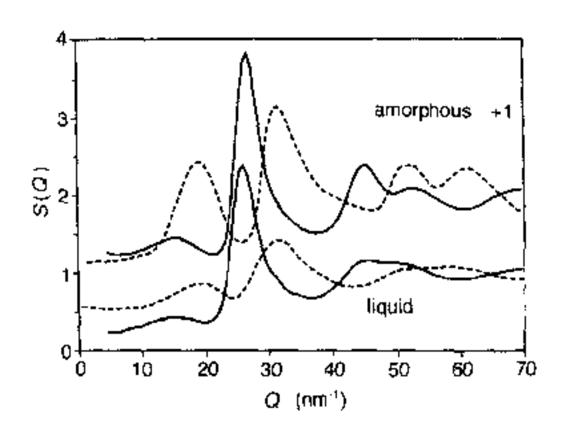


图4-48 液态和非晶态$Mg_{70}Zn_{30}$和$Cu_{66}Ti_{34}$的全F-Z结构因数。(—)$Mg_{70}Zn_{30}$,X射线衍射(Bühler等,1987);(…)$Cu_{66}Ti_{34}$,中子衍射(液态:Fenglai等,1986;非晶态:Sakata等,1981)

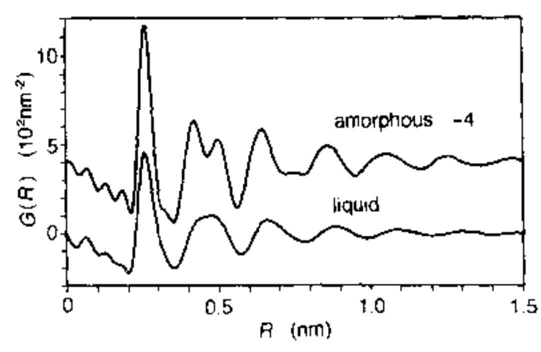


图4-49 液态$Fe_{83}B_{17}$和非晶态$Fe_{80}B_{20}$的全F-Z双体相关函数(Nold等,1983)

常采用的观点认为,在A原子和B原子统计分布的基体里嵌有一种叫做集合体的化学复合物$A\mu B\nu$。在大多数情况下,金属间化合物成分处观察到最高的CSRO度。这支持了上述观点。用下述化学平衡表征的三元合金[1]描述液态体系:

• p. 274 •

$$\mu A + \nu B \longleftrightarrow A\mu B\nu$$

CSRO度由液体里复合物的数量确定,在复合物内它是最大,而在统计基体里它为零。因此,短程有序参数随成分和温度的变化,可归因于复合物的数目。已提出多种理论模型,用体系里复合物的数量作为一个可调参数来拟合实验结构量和热力学函数(例如,Steeb和Bühner,1970;Predel和Oehme,1974和1976;Bhatia和Ratti,1975;Boos等,1977;Sommer,1989;Bhatig和Singh,1982)。Hoshino(1984)用分子模型解释液态Li_4Pb的CSRO。认为这种合金是由Li和Pb原子以及Li_4Pb分子组成的三元系。对于这三种不同硬球的混合物,采用Percus-Yevick硬球模型计算了全中子$S(Q)$。Li_4Pb分子的浓度取为自由参数。在Li_4Pb含量为0.7时,计算结果与Ruppersberg和Reiter的实验曲线吻合良好[图4-45(b)]。

从化学复合物的观点来看,化合物型合金里任何一个实验观察量,如配位数或密度,都被解释为复合物里与剩余无序基体里这个量的平均。实验值常常严重偏离统计合金的预期值。复合物里这个量本身比测量平均值更偏离随机值,因而预料合金里存在高度的不均匀性。经常谈到,具有十分不同结构的两相处于动态平衡时,应该可以用小角散射观察。然而,对于这些化合物型合金,这是永远不可能的。

另外一种观点与具有某种程度短程有序,即异类配位的固溶体有关。按照这种观点,熔融合金基本上是均匀的,但存在异类原子对优先的统计浓度涨落。这种异类原子对优先的程度,可采用第n层配位的短程有序参数α的负值表征(n=1,3,5等)。随着离任意一个参考原子的距离增加,α逐渐趋于零。化学有序的空间扩展,即相关长度R_c,可由$G_{CC}(R)$的振荡范围确定。对于液态$Mg_{30}Bi_{70}$,由$S_{CC}(Q)$主峰的宽度计算[见式(4-12)]的$R_c\approx$

1)作者将$A\mu B\nu$也看作是一种组元。——译者注

1nm。请注意，这个范围包含一百多个原子。这样一个系统的快速照相会显示出随原子位置的统计涨落有异类配位倾向，但没有明确的化学复合体。

• p. 275 •

Copstake 等(1984)用对势函数，计算了 Li_4Pb 的 Bhatia-Thornton 偏结构因数。他们采用了液态理论的两个理论关系式，即平均球近似(MSA)和超网链近似(HNC)。基于由 Li 到 Pb 的电荷转移观点，认为离子间力是受屏蔽的库仑相互作用，即 Li 和 Pb 之间的吸引作用。在 MSA 模型里，硬球相互作用当作为短程力，而在 HNC 模型里，是较软的排斥力作为短程力。有效电荷，即 $Li^{0.5-}$ 和 Pb^{2-} 离子作为拟合实验 $S_{CC}(Q)$ 函数的参数。CSRO 随温度上升而下降的原因在于电荷转移程度的降低。对比计算的 $S_{CC}(Q)$ 函数和图 4-45c 的实验值，表明硬芯 MSA 模型很好地重建了 $S_{CC}(Q)$ 的主峰区域，而软芯 HNC 模型较好地说明了 25 到 $35nm^{-1}$ 之间的平缓区域。

当然，这两种短程有序观点之间的各种中间可能性，在化合物型合金里实际上都可能存在。这主要取决于实际合金系里差别巨大的键合类型，它在金属键、离子键和共价键构成的三角形内变动。对于由电荷转移造成主要为离子键的场合，预期有非方向性的、稍为长程的有序存在，因而有利于第二种观点。另一方面，共价键贡献有利于形成空间受限制的结构，因而产生一种特有的集合体。

等原子液态碱族－ⅣB 族合金的 Zintl 离子结构体，例如 K－Pb 和 Na－Sn，是两类键同时存在的一个例子(Geertsma 等，1984；Van der Lugt 和 Geertsma，1984)。假设液体由多阴离子团簇，例如共价键形成的 $(Pb_4)^{4-}$ 四面体组成，周围由碱离子包围。这种观点的依据是，在相对应的晶态合金里出现过这种结构单元，还有，与ⅤB 族元素 P 和 As 在气相里形成的四面体分子相比，它们是等电子的。碱金属 Pb(Reijers 等，1989a，b)和碱金属 Sn (Reijers 等，1990a)等原子液态合金的中子衍射曲线，曾采用计算模型(Pb 或 Sn 四面体被碱离子包围)模拟，结果吻合良好。在碱金属 Pb 液态合金的分子动力学模拟研究中，考虑了 $(Pb_4)^{4-}$ 离子的作用，并分析了碱金属离子在四面体周围的分布。

4.5.2.2 偏聚型合金

在偏聚型合金里，同类原子间配位优先于统计分布。这种合金的 Warren-Cowley 短程有序参数 α^I 是正值，其混合焓也是正值。在相图里，液相线上常有一个拐点或在液态有一个混溶间隙。

相关浓度涨落引起 Bhatia-Thornton 偏结构因数 $S_{CC}(Q)$ 在趋于 $Q=0$ 时升高。假若 $S_{CC}(Q)$ 在全结构因数 $S(Q)$ 中的权重足够大[见式(4-25)]，则偏聚合金里可以观察到小角散射效应。

对于两种组元的原子直径有足够大差异的那些合金，其特点是主峰在宽角度范围内发生或多或少的劈裂。这是因为异类原子间相关函数对全函数的贡献很小，从而使同类原子对的贡献更加明显分离。

• p. 276 •

例如，图 4-50 示出了液态 Cu－Pb 合金的全 A－L 中子结构因数(Lamparter 和 Steeb，1980)。Cu－Pb 系在液态有混溶间隙，临界点在 65at%Cu 附近。在这种合金里倾向于保持纯组元的结构特性；主导组元在纯液态时的最大值位置就是主峰位置，而肩台位于

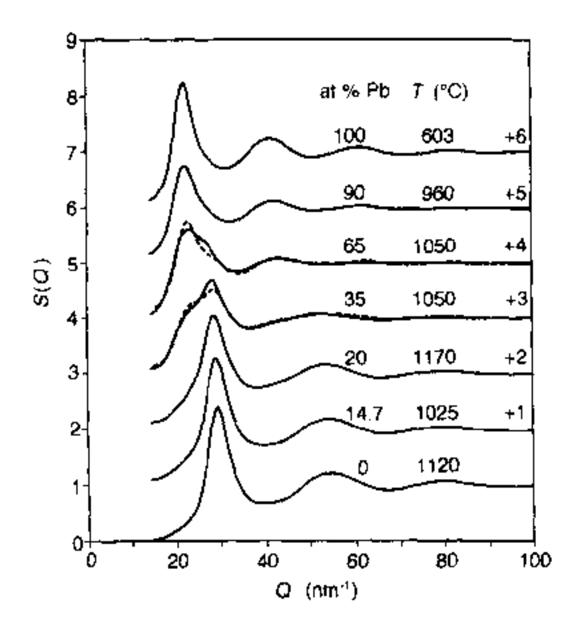


图 4-50　液态 Cu－Pb 合金的全 A－L 结构因数（Lamparter 和 Steeb，1980）。（----）中子衍射，（——）偏聚模型（见正文）

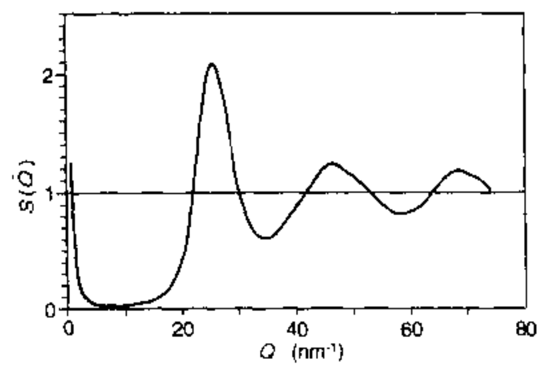


图 4-51　液态 $Cd_{50}Ga_{50}$的全 A－L 结构因数（T＝296 ℃），有小角散射效应（Hermann 等，1980a）

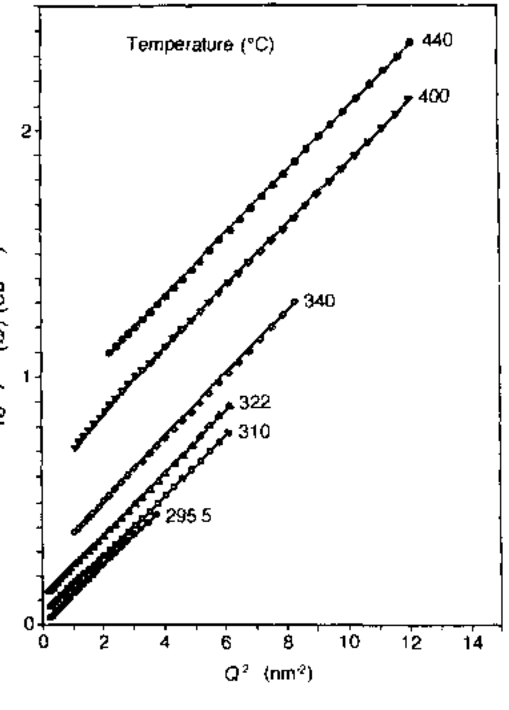
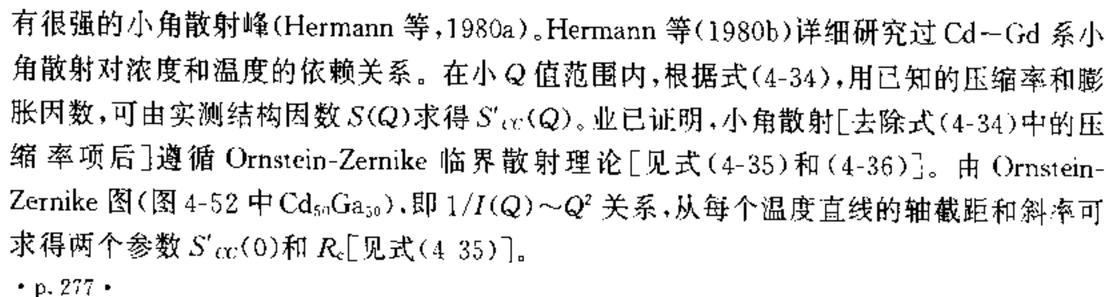


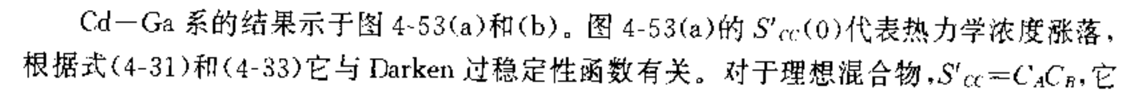
图 4-52　液态 $Cd_{50}Ga_{50}$：小角散射强度的 Ornstein-Zernike 图（Hermann 等，1980b）（eu：电子单位）

次要组元的最大值处。图 4-50 中的虚线简单而又直观地呈现了上述行为。它是三种贡献之和：纯 Pb 和纯 Cu 的两种结构因数，其权重为短程有序参数 α^I，第三种结构因数可由统计 Cu－Pb 合金的 Percus-Yevick 硬球模型计算求得，其权重为$(1-\alpha^I)$。表 4-6 中列出了 α^I 值，其中临界成分合金 $Cu_{65}Pb_{35}$的 α^I 值较大。用这些 α^I 值可得到对实验曲线的最佳拟合。

偏聚型合金最显著的结构特征是具有小角散射效应。图 4-51 示出了 $Cd_{50}Ga_{50}$的全 A－L X 射线结构因数。这个合金具有液态混溶间隙的临界成分。图中没有主峰的劈裂，但


有很强的小角散射峰（Hermann 等，1980a）。Hermann 等（1980b）详细研究过 Cd－Gd 系小角散射对浓度和温度的依赖关系。在小 Q 值范围内，根据式（4-34），用已知的压缩率和膨胀因数，可由实测结构因数 $S(Q)$求得 $S'_{CC}(Q)$。业已证明，小角散射［去除式（4-34）中的压缩率项后］遵循 Ornstein-Zernike 临界散射理论［见式（4-35）和（4-36）］。由 Ornstein-Zernike 图（图 4-52 中 $Cd_{50}Ga_{50}$），即 $1/I(Q)\sim Q^2$ 关系，从每个温度直线的轴截距和斜率可求得两个参数 $S'_{CC}(0)$和 R_c［见式（4-35）］。

· p. 277 ·


Cd－Ga 系的结果示于图 4-53(a)和(b)。图 4-53(a)的 $S'_{CC}(0)$代表热力学浓度涨落，根据式（4-31）和（4-33）它与 Darken 过稳定性函数有关。对于理想混合物，$S'_{CC}=C_AC_B$，它

大大低于图 4-53(a)中的值。用约化温度的幂函数,即式(4-37)和(4-38)描述散射的温度关系。临界现象的经典理论,即平均场理论预言了临界指数 $\nu=0.5$ 和 $\gamma=1.0$,而根据晶格气体模型 $\nu=0.63$ 和 $\gamma=1.24$。在不太接近于临界温度时,液态 Cd—Ga 合金的临界指数接近于经典的平均场理论值(见表 4-6)。相关长度 R_c 如图 4-53(b)所示,它是浓度涨落空间相关范围的度量。在临界成分,相关长度最大,可扩展到 4nm。

表 4-6 液态偏聚型合金的结构参数

T=温度,R_G=Guinier 半径,R_c=相关长度,α^l=Warren-Cowley 短程有序参数,ν、γ=临界指数,ε=约化温度

合金 文献,方法	T[℃]	R_G[nm] R_c[nm]	α^l	ν γ
$Al_{100-x}Sn_x$ (x=3—30) Hezel 和 Steeb (1970),SAXS	T_m 附近	0.16—0.4		
$Al_{100-x}In_x$ (x=4.7—90) Höhler 和 Steeb (1975),SAXS	T_m 附近	0.33—0.4 0.18—0.27	0.05—0.21	
Ga Pb Wignall 和 Engelstaff(1968),SANS		0.6 —		
$Bi_{100-x}Cu_x$ (x—10—90) Zaiss 等(1976),SANS	800—1080	0.21—0.22 0.14—0.16		
$Li_{61}Na_{39}$ Ruppersberg 和 Knoll(1977),SANS	317 452	R_c=1.7 R_c=0.37	α^l=0.5 α^l=0.3	0.57 1.1
$Li_{66}Na_{34}$ Wu 和 Brumberger(1975),SAXS	307—316	— 2.0—50.7		0.655 1.296
$Cd_{100-x}Ga_x$ (x=20—80) Hermann 等(1980b),SAXS	296 440	对于 R_c 参见图 4-53(b) 0.4—4		$\varepsilon>8\cdot10^{-3}$ 0.51 1.06 $\varepsilon<8\cdot10^{-3}$ 0.615 1.185
$Cu_{100-x}Pb_x$ (x=35.65) Lamparter 和 Steeb(1980),N	T_m 附近		x=35 α^l=0.58 x=0.65 α^l=0.46	

· p. 278 ·

Rupperberg 和 Knoll(1977)研究过偏聚型 Li—Na 系的临界行为。用同位素^{7}Li 的中子衍射在小角度和宽角度范围里测量了"零合金"$Li_{61}Na_{39}$($\langle f\rangle=0$)的 S_{CC}函数(见图 4-54)。这个合金接近临界成分 64at%Li。在小角度范围之外,振荡很小,但仍然存在。在图 4-55 中,相应的傅里叶变换 $4\pi R^2\rho_{CC}(R)$是正值,并在很远距离处(310℃时 10nm 以远)趋于零。按照式(4-29)计算的短程有序参数 α^l 为正值,对于远距离处的 CSRO,情况也是如此。请注意,对于偏聚型合金,浓度涨落间的相关长度可能远超过拓扑有序范围。这一点正与化合物型合金相反。在大距离处,函数 ρ_{CC}[图 4-55(b)]实际上仅取决于小角散射,因而遵从 Ornstein-Zernike $S_{CC}^{OZ}(Q)$的光滑理论傅里叶变换[见式(4-36)]。然而,在小距离处,主要与大角度散射有关的原子尺度结构,造成围绕 O—Z 函数的振荡(图 4-55a)。第一近邻配位

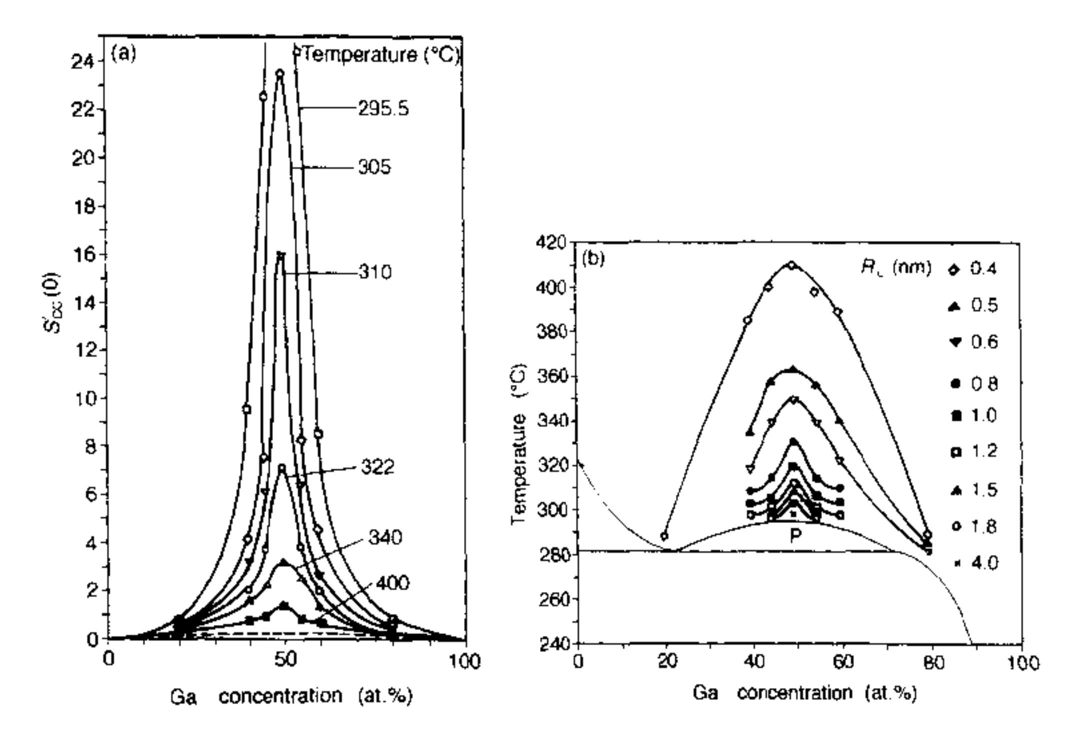


图 4-53 液态 Cd－Ga 合金:a)$S'_{cc}(0)$,由图 4-52 的曲线外延到 $Q=0$;b)相图和等相关长度 R_c 线

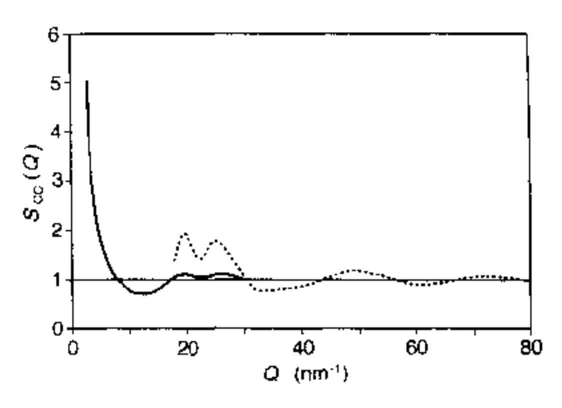


图 4-54 液态 $Li_{61}Na_{39}$ 的偏 B－T 结构因数 $S_{cc}(Q)$(Rupperberg 和 Knoll,1977)。纵坐标尺度适用于实线。虚线已乘了因子 10

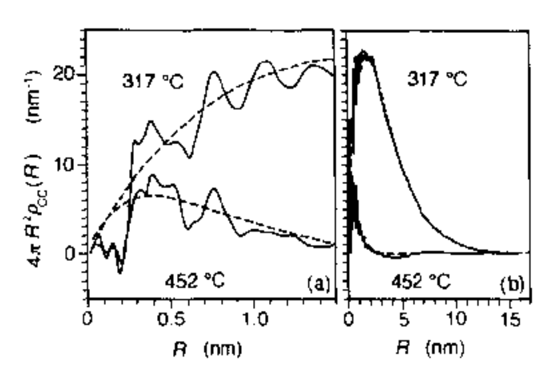


图 4-55 液态 $Li_{61}Na_{39}$ 的偏 B－T 相关函数 $4\pi R^2\rho_{cc}(R)$。( )实验,(…)Ornstein-Zernike 函数。a)和 b)表示同一个函数,仅 R 的比例不同

壳层的短程有序参数 α^1 的计算值(见表 4-6)表明,在较高温度 α^1 下降。

• p. 279 •

在偏聚型金属合金的早期研究里,小角散射行为归因于一种组元形成的偏聚团簇孤立地分布在统计基体上。对于相关长度很小,仅仅涉及最近邻距离的场合,即远高于临界温度时,可以采用这种观点。由这些合金的散射函数已计算了 Guinier 半径 R_G,见表 4-6。事实上,对于 Zaiss 等(1976)研究的熔融态 Bi－Cu 合金(图 4-56),用 Guinier 定律可以更好地描述散射,求得的 Guinier 半径几乎与温度无关,为 0.2nm 数量级(表 4-6)。采用 Guinier 近似法处理 Ornstein-Zernike 散射定律,得到了理论关系式 $R_G=(\sqrt{3}/2)R_c$。但

是，对于大相关长度 R_c，孤立团簇的设想不再有意义，故不再适用。

· p. 280 ·

4.5.2.3 金属非金属转变

组元在纯液态是金属的某些合金，在某个化学定比成分附近，发生金属态到非金属态的转变。因此亦发生急剧的结构变化，仅用或多或少，明显偏离理想的统计分布是不能描述这些变化的。更合适的方法是将这些特殊成分的合金看做为完全新的合金。注意，前

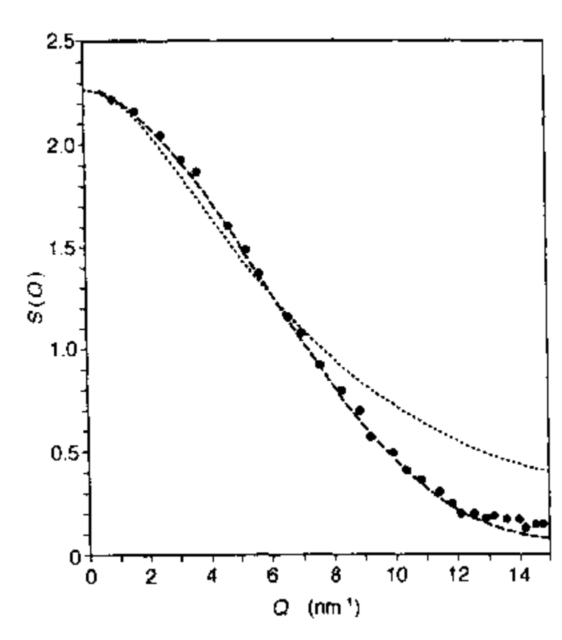


图 4-56 液态 $Bi_{50}Cu_{50}$ 的全 A—L 结构因数。(•)中子衍射，(-·-)Guinier 拟合，(……)Ornstein-Zernike 拟合(Zaiss 等，1976)

而已介绍的化合物型合金在某个成分处已或多或少地呈现了具有非金属特性的明显趋势，因此，它们并非完全不同于本节讨论的例子。

向非金属态的完全转变起因于金属键转变为另一类键，即更离子键或更共价键。产生的原子结构可能相当复杂和十分特殊，其中包括类盐、分子或半导体液体。下面介绍两个例子。

· p. 281 ·

在 Au—Cs 系里，存在由纯金属组元到熔融盐 $Au_{50}Cs_{50}$ 的转变(图 4-57)。在 50at% 处，电导率 σ_{el} 由大于 $10^3\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$(典型金属值)降为 $3\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$(典型熔盐值)[图 4-57(a)]。Cs(0.7)和 Au(2.4)的电负性有很大差异，在化学定比成分处这就引起电荷的完全转移，因而，熔体由 Cs^+ 和 Au^- 离子组成。这伴随出现大的负值过剩体积，可高达 50% [图 4-57(b)；Martin 等，1980d]。Martin 等(1980a,b,c)用中子衍射研究过 Au—Cs 熔体的结构(图 4-58 和 4-59)。$Au_{50}Cs_{50}$ 合金的

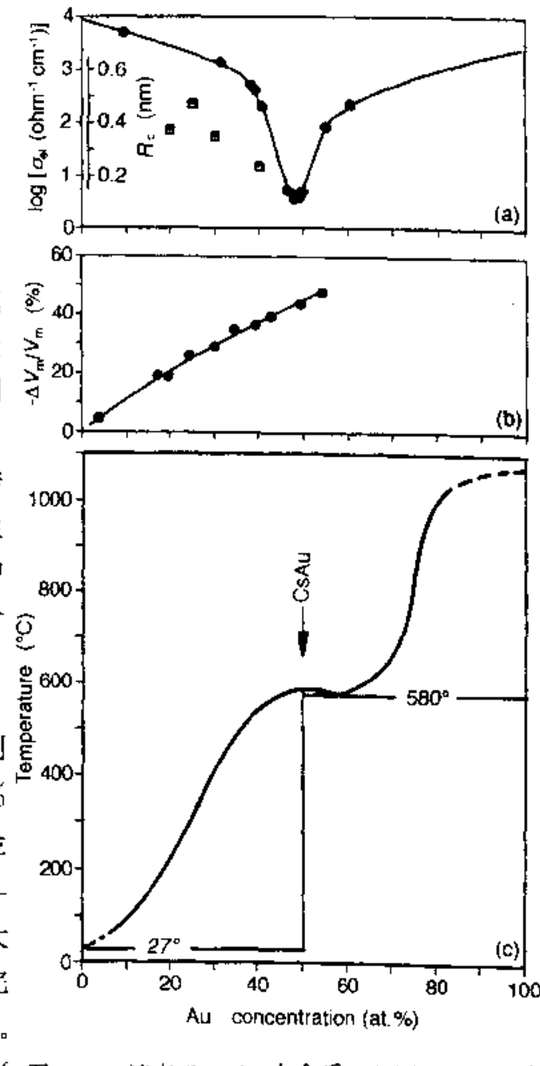


图 4-57 液态 Cs—Au 合金系。(a)(—)600℃的电导率 σ_{el}(Schmutzler 等，1976)，(□)相关长度 R_c(Martin 等，1980c)，(b)摩尔体积 V_m 相对于理想混合时的收缩(Martin 等，1980d)，(c)相图

$S(Q)$在 $Q=12\text{nm}^{-1}$处的超前峰反映了该合金的有序效应。由于此时 $S_{CC}(Q)$函数的权重很小，故超前峰很小。但由这个肩台估算，相位的 $S_{CC}(Q)$幅度为 $S_{CC}(Q=12\text{nm}^{-1})=4$，其数量级与熔融碱金属氯化物相同。这种合金的相关函数的主峰位置（位于 0.358nm）比金属 Cs 和 Au 的平均直径小得多，相当于 Cs^+离子半径（0.167nm）和 Au^-离子半径（0.190）之和。

平均球近似理论（MSA）将结构函数 $S(Q)$和 $G(R)$与带电硬球的对势函数联系起来，并常用于熔盐的描述（Waisman 和 Lebowitz，1970 和 1972；Blum，1975；Hiroike，1977）。按照熔融 AuCs 已完全离子化的观点，用理论计算了这种液体的偏结构因数（Evans 和 Telo-da Gama，1980；Gopala 和 Satpathy，1989）。计算的全 $S(Q)$和实验值的对比（见图 4-58）证明，存在熔融盐 AuCs。

Cs 与化学定比合金 CsAu 之间的中间合金有小角散射效应，因而是偏聚型合金。值得注意的是，它们不能归属于 4.5.2.1 节和 4.5.2.2 节介绍的任一类合金，因为此时的偏聚涉及纯 Cs 和化合物型合金 CsAu。中间浓度区域的 $G(R)$有一个带双峰的最大值，其位置分别是 Cs 和 CsAu 的主峰（图 4-59）。

• p. 282 •

对小角散射效应的分析，包括其温度关系的分析，说明最大偏聚倾向发生在等摩尔成分 $Cs_{50}(AuCs)_{50}$。浓度涨落的相关长度 R_c 为 0.5nm 数量级［图 4-57(a)］，即微观偏聚范围仅限于几个配位层。散射的温度关系服从经典的平均场关系，其参数 $\nu=0.5$ 和$\gamma=1.0$。

液态 Cs－Sb 合金是另一类有代表性的金属非金属转变体系。在化学定比成分 Cs_3Sb 附近很窄的浓度范围内，导电率急剧下降。在 CsSb 处也有一个极小值［图 4-60(a)］。这表

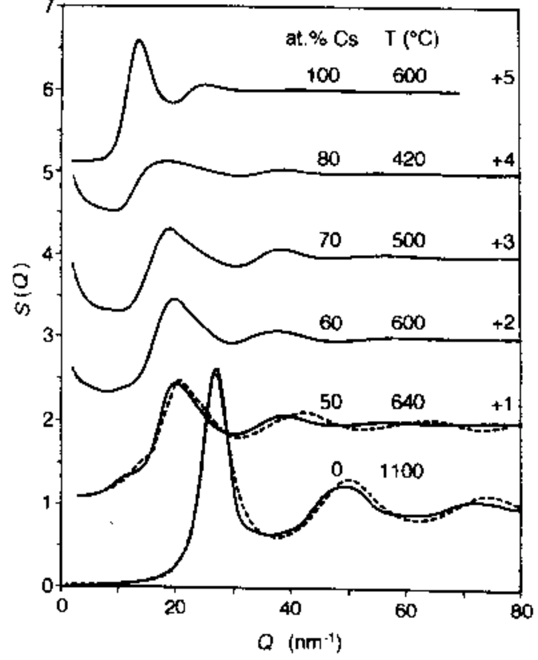


图 4-58 液态 Cs－Au 合金的全 F－Z 结构因数。（——）中子衍射（Martin 等，1980b）。对于 Au，虚线是 Percus-Yevick 模型。对于 50at%Cs，虚线是 MSA 模型（Gopaala 和 Satpathy，1989）

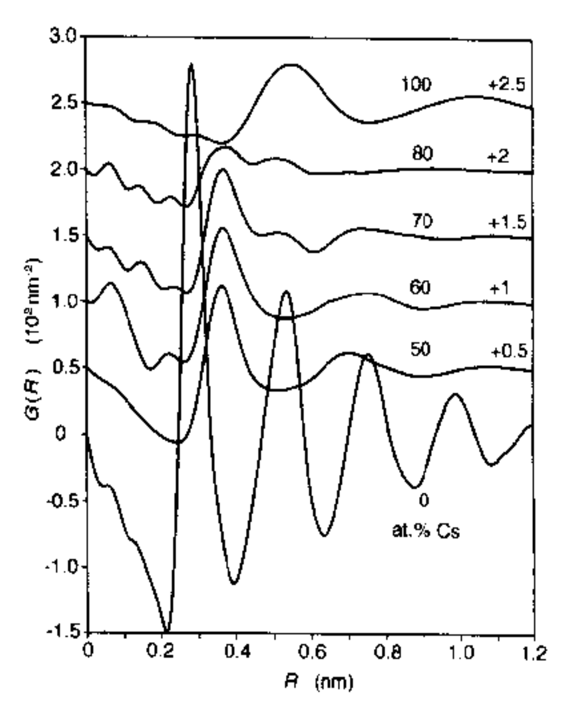


图 4-59 液态 Cs－Au 合金的全 F－Z 双体相关函数，由图 4-58 的实验 $S(Q)$计算。对于熔融 Au，$G(R)$函数的特点是有明显的振荡

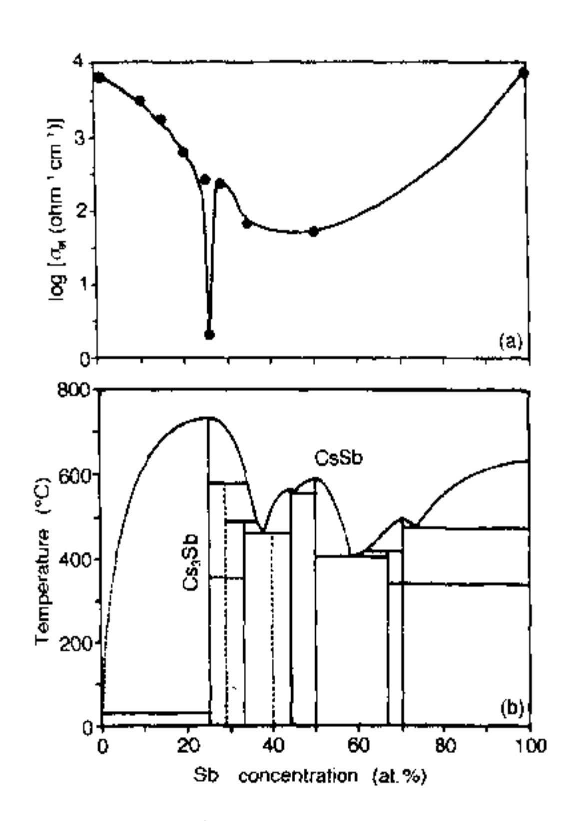


图4-60 液态 Cs—Sb 合金：a)750℃电导率 σ_M (Redslob 等，1982)，b)相图

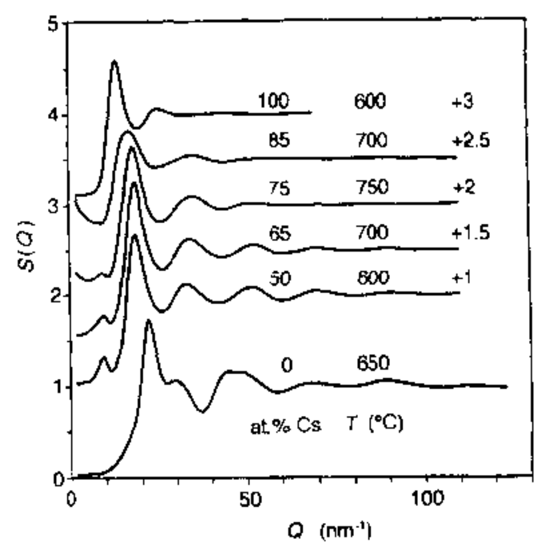


图 4-61 液态 Cs—Sb 合金系的全 F—Z 结构因数。中子衍射法测定(Lamparter 等，1983)

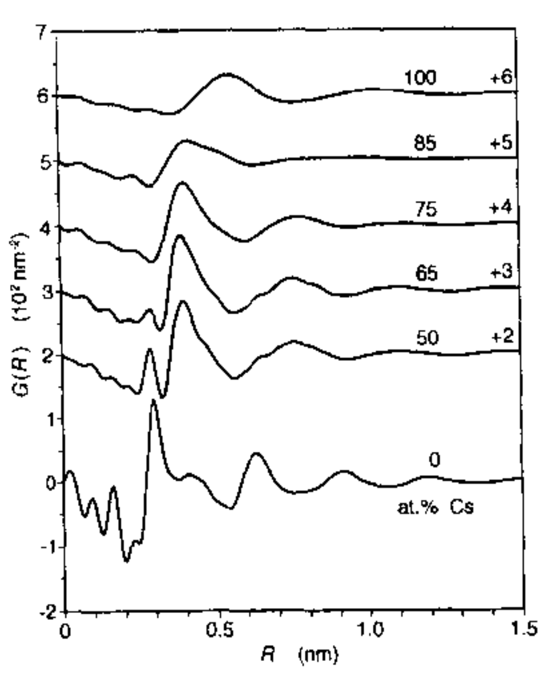


图 4-62 液态 Cs—Sb 合金系的全 F—Z 双体相关函数，由图 4-61 的 $S(Q)$ 计算

明该熔融合金系有复杂的结构变化。此外，未合金化状态的液体 Sb，已经比简单金属的结构更复杂，与 Au—Cs 合金系不同，Cs—Sb 相图很复杂[图 4-60(b)]。由电学性质可知，液态 Cs—Sb 合金里占主导地位的不是离子键，而是离子共价混合键(Redslob 等，1982)。图 4-61 和 4-62 示出了中子衍射的结构数据(Lamparter 等，1983)。在中间成分范围里，$S(Q)$主峰前的小峰出现在 $Q=10\text{nm}^{-1}$处，然而此时的小峰不能当作超前峰。Cs 和 Sb 的中子散射长度(分别为 0.55×10^{-12}cm 和 0.56×10^{-12}cm)两者非常接近，因而可忽略了 $S_{CC}(Q)$对全 $S(Q)$的贡献[式(4-25)]。由此，该小峰必归属于 $S_{NN}(Q)$函数，即它起因于熔体里特有的拓扑排列。结论是，存在着分子间距为 0.8nm 的结构复合体，此峰的尖锐性表明复合体有很宽的距离相关性。对于浓度为 50、60 和 75at%Cs 的合金，$G(R)$在 0.8nm 处有相当明显的极大值(图 4-62)就是一个证据。此外，对于液态 $Cs_{75}Sb_{25}$，在 0.40nm 间距处配位数为 8，这与固态半导体 Cs_3Sb 的相同。这说明两者的短程序极其相似。

成分接近于 $Cs_{50}Sb_{50}$时，$G(R)$在 $R=0.284$nm 处有一个相当明显键长的附加峰，其相

应的配位数 $Z=2$。在固态半导体 CsSb 里，Sb 螺旋链线上共价 Sb－Sb 键长(0.285nm)正好与之对应。

• p. 283 •

当然，对于这几类复杂液态体系，更详细地表征结构特性需要一整套偏结构因数。本节的举例仅用于说明，液态合金除了金属合金类型外，可能有相当复杂的原子排列，因而很难将其分类。

4.6 结　　论

自 1930 以来，人们广泛研究了许多非晶态和液态金属的结构。应用最广泛的研究方法是衍射法。通过实验技术的改进，在过去 20 年里衍射法得到了长足的发展：使用更强的辐射源已成为可能，并设计了更有效的衍射仪。尤其是，中子衍射与同位素代换的配合，提供了结构的详细信息。实验数据的数量和可靠性的不断增长，促进了非晶态金属合金结构在理论模型方面的发展。已有大量工作对结构进行了计算机模拟，即根据实验的原子分布函数来构造计算机模型。这些模型加深了对结构的认识，因为它们提供了三维原子分布的信息，而实验的双体分布函数仅代表了结构的一维描述。第一个模型是硬球随机密堆，后来模型越来越完善。计算机的能力不断增长，从而使我们可以快速计算更大的模型团簇。

• p. 284 •

非晶金属，即所谓金属玻璃的研究领域在过去 20 年里得到迅速发展。由于其独特的力学、电学和磁学性能，金属玻璃被应用于制造各种技术器件。另一方面，它们又引起金属物理基础科学研究的兴趣。在此期间，确定了许多二元非晶合金的结构参数，即三个偏双体分布函数、原子间距和配位数。金属玻璃的共同特点是存在一定的化学有序度，它表征了异类原子做为最近邻的倾向。组元间的化学相互作用有利于亚稳玻璃态的形成。结晶温度以下的弛豫退火时，玻璃态结构通常变化很小，但常引起性能的巨大变化。非晶态合金和其晶态对应物里最近邻原子分布的任何相似性，如果存在，通常也只限于其中一种组元。对于某些金属玻璃，在几纳米长度范围里已发现分解为两个非晶相的相分离。大多数玻璃在几百纳米长度尺度上也发现有某些结构不均匀性。但至今仍在进一步研究这种结构特点。将来，对同一种合金联合使用许多互补的实验技术，如 X 射线吸收谱、穆斯堡尔谱、核磁共振和电子显微镜技术，可望对非晶金属结构的理解将有进一步的发展。其中，X 射线吸收近边结构的研究将起重要作用，因为它是对更高级分布函数十分敏感的少数技术之一。自然，将来研究的非晶合金领域，将由金属合金不断扩展到非金属合金，进一步的重要课题是研究非晶合金里的氢，还有非晶合金结构与其制备方式的关系。

• p. 285 •

熔融金属合金的研究近年来已落后于其他研究，因为新颖的非晶合金已引起了世界大部分有关研究人员的注意。然而，该领域的研究仍然十分重要。要牢牢记住，至今在熔融合金里观察到的有序效应具有多重性，实验信息量仍然相对有限。大多数熔融合金的结构或多或少总是偏离组元的随机分布，有的易于异类近邻，即有化合物形成倾向，有的易于同类近邻，即有偏聚倾向。由于多种可能类型的化学相互作用(金属键、离子键和共价键)，故存在多种液体结构。液态合金包括了金属合金到非金属合金的一系列合金。在某

些合金里，发现有键型的变化，包括在某个浓度范围里的金属-非金属转变。基础科学研究已根据液体理论的原理以及计算机模型的结构模拟，对原子分布函数进行计算。作为理论模型基本需要的原子间势函数，可从这些计算导出。今后仍要更详细地实验研究熔融合金，特别是在宽成份范围内确定偏原子双体分布函数。原子有序随液体合金温度的变化，将是重要的研究课题。对过冷液态的玻璃形成合金的研究，将建立金属合金的非晶态和熔融态之间的联系。

4.7 参考文献

4.7.1 会议文集

Proc. 2nd Int. Conf. on the Properties of Liquid Metals (Tokyo, 1972). Takeuchi, S. (Ed.). London: Taylor & Francis (1973).

Proc. 3rd Int. Conf. on the Properties of Liquid Metals (Bristol, 1976), Evans, R., Greenwood, D. A. (Eds.). London: Inst. of Phys. Conf. Ser. No. 30 (1977).

Proc. 4th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals, LAM IV (Grenoble, 1980). Cyrot-Lackmann, F., Desré, P. (Eds.). *J. de Physique*, Colloque C8, 41 (1980).

Proc. 5th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals, LAM V (Los Angeles, 1983), Wagner, C. N. J., Johnson, W. L. (Eds.). *J. Non-Cryst. Sol.* 61 & 62 (1984).

Proc. 6th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals, LAM VI (Garmisch-Partenkirchen, 1986), Gläser, W., Hensel, F., Lüscher, E. (Eds.). *Z. Phys. Chem. NF* 156 & 157 (1988).

Proc. 7th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals, LAM VII (Kyoto, 1989), Endo, H. (Ed.). *J. Non-Cryst. Sol.* 117 & 118.

Proc. 2nd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, RQM II (Cambridge, Mass., 1976). Grant, N. J., Giessen, B. C. (Eds.). Cambridge, Mass.: MIT-Press (1976).

Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, RQM III (Brighton, 1978), Cantor, B. (Ed.). London: The Metals Soc. (1978).

Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, RQM IV (Sendai, 1981), Masumoto, T., Suzuki, K. (Eds.). Sendai: The Japan Inst. Metals (1982).

Proc. 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, RQM V (Würzburg, 1984), Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.). Amsterdam: North-Holland (1985).

Proc. 6th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, RQM VI (Montréal, 1987). Cochrane, R. W., Ström-Olsen, J. O. (Eds.). *Mater. Sci. and Eng.* 97 & 98 & 99 (1988).

Proc. 7th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, RQM VII (Stockholm, 1990), Frederiksson, H., Savage, S., Nygren, M. (Eds.). Amsterdam: Elsevier (1991).

Proc. 3rd Int. Conf. on the Structure of Non-Crystalline Materials, NCM 3 (Grenoble, 1985), Janot, Chr., Wright, A. F. (Eds.). *J. de Physique*, Colloque C8, 46 (1985).

Proc. 4th Int Conf. on the Structure of Non-Crystalline Materials, NCM 4 (Oxnard, California, 1988). Wagner, C. N. J., Wright, A. C. (Eds.). *J. Non-Cryst. Sol.* 106 (1988).

Proc. Int. Conf. on Amorphous Systems Investigated by Nuclear Methods (Balatonfüred, 1981), Kajcsos, Zs., Dézsi, I., Horváth, D., Kémeny, T., Marczis, L., Nagy, D. L. (Eds.). *Spec. Issue of Nuclear Instruments and Methods* (1982).

4.7.2 其它文献

Alblas, B. P., Van der Lugt, W., Dijkstra, J., Van Dijk, C. (1984), *J. Phys. F: Met. Phys. 14*, 1995.

Ashcroft, N. W., Langreth, D. C. (1967), *Phys. Rev. 156*, 685.

Beck, H., Oberle, R. (1980), *Proc. LAM IV*, 289.

Beyer, O., Hoheisel, C. (1983), *Z. Naturforsch. 38a*, 859.

Bhatia, A. B., Ratti, V. K. (1975), *J. Phys. F: Met. Phys. 6*, 927.

Bhatia, A. B., Singh, R. N. (1982), *Phys. Chem. Liq. 11*, 285.

Bhatia, A. B., Thornton, D. E. (1970), *Phys. Rev. B2*, 3004.

Blétry, J. (1978), *Z. Naturforsch. 33a*, 327.

Blum, L. (1975), *Mol. Phys. 30*, 1529.

Boos, A., Steeb, S. (1977), *Phys. Lett. 63A*, 333.

Boos, A., Lamparter, P., Steeb, S. (1977), *Z. Naturforsch. 32a*, 1222.

Boucher, B., Chieux, P., Convert, P., Tournarie, M. (1983), *J. Phys. F: Met. Phys. 13*, 1339.

Boucher, B., Chieux, P., Sanquer, M., Tourbot, R. (1990), *Proc. LAM VII*, 191.

Boudreaux, D. S. (1978), *Phys. Rev. B18*, 4039.

Boudreaux, D. S., Frost, H. J. (1981), *Phys. Rev. B23*, 1506.

Brenner, A., Riddell, G. (1947), *J. Res. Natl. Bur. Stds. 39*, 385.

Brüning, R. (1990), *Thesis*, McGill University, Canada.

Brüning, R., Ström-Olsen, J. O. (1990), *Phys. Rev. B41*, 2678.

Bühler, E., Lamparter, P., Steeb, S. (1987), *Z. Naturforsch. 42a*, 507.

Bühler, E., Lamparter, P., Steeb, S. (1988), *Proc. LAM VI*, 91.

Calvayrac, Y., Quivy, A., Lefèbvre, S., Bigot, J., Bellissent, R. (1986), *Springer Proc. Phys. 10*, 32.

Cargill, G. S., Spaepen, F. (1981), *J. Non-Cryst. Sol. 43*, 91.

Chason, E., Greer, A. L., Kelton, K. F., Pershan, P. S., Sorensen, L. B., Spaepen, F., Weiss, A. H. (1985), *Phys. Rev. B32*, 3399.

Chieux, P. (1978), in: *Neutron Diffraction*, Dachs, H. (Ed.), *Topics in Current Physics, Vol. 6*. Berlin: Springer, pp. 271–302.

Chieux, P., Ruppersberg, H. (1980), *Proc. LAM IV*, 145.

Copestake, A. P., Evans, R., Ruppersberg, H., Schirmacher, W. (1984), *Proc. LAM V*, 231.

Cowlam, N., Guoan, Wu, Gardner, P. P., Davies, H. A. (1984), *Proc. LAM V*, 337.

Cowley, J. M. (1950), *J. Appl. Phys. 21*, 24.

Croxton, C. A. (1975), *Introduction to Liquid State Physics*. London: Wiley & Sons.

Darken, L. S. (1967), *Trans. AIME, 239*, 80.

Debye, P., Menke, H. (1930), *Z. Phys. 31*, 797.

de Lima, J. C. (1989), *Thèse*, Université de Paris.
de Lima, J. C., Tonnerre, J. M., Raoux, D. (1988), *J. Non-Cryst. Sol. 106*, 38.
Dietz, G., Schneider, H. D. (1990), *J. Phys.: Condens. Matter 2*, 2169.
Dietz, G., Laska, T., Schneider, H. D., Stein, F. (1988), *J. Less-Common Met. 145*, 573.
Dubois, J. M., Gaskell, P. H., Le Caër, G. (1985), *Proc. R. Soc. Lond. A 402*, 323.
Durham, P. J., Pendry, J. B., Hodges, C. H. (1981), *Sol. State Comm. 38*, 159.
Durham, P. J., Pendry, J. B., Hodges, C. H. (1982), *Computer Phys. Comm. 25*, 193.
Duwez, P., Willens, R. H. (1963), *Trans. AIME 227*, 362.
Egami, T. (1978), *J. Mater. Sci. 13*, 2587.
Enderby, J. E., Collings, E. W. (1970), *J. Non-Cryst. Sol. 4*, 161.
Enderby, J. E., North, D. M., Egelstaff, P. A. (1966), *Phil. Mag. 14*, 961.
Evans, R., Telo da Gama, M. M. (1980), *Phil. Mag. B41*, 351.
Faber, T. E. (1972), *Introduction to the Theory of Liquid Metals*. Cambridge: Cambridge University Press.
Faber, T. E., Ziman, J. M. (1965), *Phil. Mag. 11*, 153.
Faigel, Gy., Sváb, E. (1985), *Proc. RQM V*, 487.
Fenglai, H. E., Cowlam, N., Carr, G. E., Suck, J. B. (1986), *Phys. Chem. Liq. 16*, 99.
Fujiwara, T., Ishii, Y. (1980), *J. Phys. F: Met. Phys. 10*, 1901.
Fujiwara, T., Chen, H. S., Waseda, Y. (1981), *J. Phys. F: Met. Phys. 11*, 1327.
Fujiwara, T., Chen, H. S., Waseda, Y. (1982), *Z. Naturforsch. 37a*, 611.
Fukunaga, T., Suzuki, K. (1981), *Sci. Rep. RITU A-29*, 153.
Fukunaga, T., Watanabe, N., Suzuki, K. (1984), *Proc. LAM V*, 343.
Fukunaga, T., Hayashi, N., Watanabe, N., Suzuki, K. (1985), *Proc. RQM V*, 475.
Gabathuler, J. P., Steeb, S. (1979), *Z. Naturforsch. 34a*, 1314.
Gaskell, P. H. (1983), in: *Glassy Metals II, Topics in Physics, Vol. 53*: Beck, H., Güntherodt, H.-J. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 5–49.
Geertsma, W., Dijkstra, J., Van der Lugt, W. (1984), *J. Phys. F: Met. Phys. 14*, 1833.
Gerling, R., Schimanski, F. P., Wagner, R. (1988), *Acta Met. 36*, 575.
Gibbs, M. R. J., Evetts, J. E., Leake, J. A. (1983), *J. Mater. Sci. 18*, 278.
Gonser, U., Preston, R. (1983), in: *Glassy Metals II, Topics in Physics, Vol. 53*: Beck, H., Güntherodt, H.-J. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 93–126.
Gopala, R. V., Satpathy, A. (1989), *phys. stat sol. (b) 154*, 427.
Guinier, A., Fournet, G. (1955), *Small Angle Scattering of X-Rays*. London: Wiley & Sons.
Gurman, S. J. (1981), in: *Extended X-ray Absorption Fine Structure*: Joyner, R. W. (Ed.). New York: Plenum Press.
Gurman, S. J. (1982), *J. Mater. Sci. 17*, 1541.
Hafner, J. (1984), *Proc. LAM V*, 175.
Hafner, J., Pasturel, A., Hicter, P. (1984), *J. Phys. F: Met. Phys. 14*, 1137, ibid. 2279.
Hasegawa, M., Young, W. H. (1978), *J. Phys. F: Met. Phys. 8*, L81.
Hayashi, N., Fukunaga, T., Keno, M., Suzuki, K. (1982), *RQM IV*, 355.
Hayes, T. M., Allen, J. W., Tauc, J., Giessen, B. C., Hauser, J. J. (1978), *Phys. Rev. Lett. 40*, 1282.
Hermann, G., Bek, R., Steeb, S. (1980a), *Z. Naturforsch. 35a*, 930.
Hermann, G., Rainer-Harbach, G., Steeb, S. (1980b), *Z. Naturforsch. 35a*, 938.
Hezel, R., Steeb, S. (1970), *Z. Naturforsch. 25a*, 1085.
Hiroike, K. (1977), *Mol. Phys. 33*, 1195.
Höhler, J., Steeb, S. (1975), *Z. Naturforsch. 30a*, 775.
Hoshino, K. (1984), *Proc. LAM V*, 529.
Huijben, M. J. (1978), *Thesis*, University of Groningen.
Ichikawa, T. (1975), *phys. stat. sol. (a) 29*, 293.
Ishmaev, S. N., Isakov, S. L., Sadikov, I. P., Sváb, E., Kőszegi, L., Lovas, A., Mészáros, Gy. (1987), *J. Non-Cryst. Sol. 94*, 11.
Janot, Chr. (1983), in: *Les Amorphes Métalliques*. Les Ulis: Les Editions de Physique, pp. 81–167.
Jergel, M., Mrafko, P. (1984), *phys. stat. sol. (a) 83*, 113.
Jergel, M., Mrafko, P. (1986), *J. Non-Cryst. Sol. 85*, 149.
Kizler, P. (1988), *Thesis*, University Stuttgart.
Kizler, P., Lamparter, P., Steeb, S. (1988), *Z. Naturforsch. 43a*, 1047.
Kizler, P., Lamparter, P., Steeb, S. (1989), *Z. Naturforsch. 44a*, 189.
Klement, W., Willens, R. H., Duwez, P. (1960), *Nature 187*, 869.
Lamparter, P., Boucher, B. (1992), to be published.
Lamparter, P., Steeb, S. (1980), *Z. Naturforsch. 35a*, 1178.
Lamparter, P., Steeb, S. (1985), *Proc. RQM V*, 459.
Lamparter, P., Steeb, S. (1988), *Proc. NCM 4*, 137.
Lamparter, P., Steeb, S., Knoll, W. (1976), *Z. Naturforsch. 31a*, 90.
Lamparter, P., Sperl, W., Steeb, S., Blétry, J. (1982), *Z. Naturforsch. 37a*, 1223.
Lamparter, P., Martin, W., Steeb, S., Freyland, W. (1983), *Z. Naturforsch. 38a*, 329.
Lamparter, P., Habenschuss, A., Narten, A. H. (1986), *J. Non-Cryst. Sol 86*, 109.
Lamparter, P., Schaal, M., Steeb, S., (1990), *Conf. on "Neutron and X-Ray Scattering, Complementary Techniques"*, Canterbury, U.K., 1989, *Inst. of Phys. Conf. Ser. No. 101*, 51, IOP Publishing Ltd.
Laridjani, M., Sadoc, J. F., Raoux, D. (1987), *J. Non-Cryst. Sol. 91*, 217.
Lee, A., Etherington, G., Wagner, C. N. J. (1984), *Proc. LAM V*, 349.
Lefèbvre, S., Quivy, A., Bigot, J., Calvayrac, Y., Bellissent, R. (1985), *J. Phys. F: Met. Phys. 15*, L99.
Lefèbvre, S., Harmelin, M., Quivy, A., Bigot, J., Calvayrac, Y. (1988), *Proc. LAM VI*, 365.

Levesque, D., Weis, J. J. (1977), *Phys. Letters 60 A*, 473.

Lewis, L. J., Harris, R. (1984), *Proc. LAM V*, 547.

Maeda, H., Terauchi, H., Kamijo, N., Hida, M., Osamura, K. (1982), *Proc. RQM IV*, 397.

March, N. H. (1968), *Liquid Metals*. New York: Pergamon Press.

Maret, M., Chieux, P., Hicter, P., Atzmon, M., Johnson, W. L. (1987), *J. Phys. F: Met. Phys. 17*, 315.

Maret, M., Chieux, P., Hicter, P. (1988), *Proc. LAM VI*, 109.

Martin, J. E., Hurd, A. J. (1987), *J. Appl. Cryst. 20*, 61.

Martin, W., Freyland, W., Lamparter, P., Steeb, S. (1980a, b, c), *Phys. Chem. Liq. 10*, 49, ibid, 61, ibid, 77.

Martin, W., Keita, N. M., Lamparter, P., Steeb, S. (1980d), *Phys. Chem. Liq. 10*, 85.

McGreevy, R. L., Pusztai, L. (1988), *Molecular Simulation 1*, 359.

Mizoguchi, T., Narumi, H., Akutsu, N., Watanabe, N., Shiotani, N., Ito, M. (1984), *Proc. LAM V*, 285.

Mizoguchi, T., Yoda, S., Akutsu, N., Yamada, S., Nishioka, J., Suemasa, T., Watanabe, N. (1985), *Proc. RQM V*, 483.

Mon, K. K., Ashcroft, N. W., Chester, G. V. (1979), *Phys. Rev. B 19*, 5103.

Müller, A., Bellissent, R., Bellissent, M. C., Armbroise, J. P., Bühler, E., Lamparter, P., Steeb, S. (1987), *Z. Naturforsch. 42 a*, 421.

Nold, E., Lamparter, P., Olbrich, H., Rainer-Harbach, G., Steeb, S. (1981), *Z. Naturforsch. 36 a*, 1032.

Nold, E., Rainer-Harbach, G., Lamparter, P., Steeb, S. (1983), *Z. Naturforsch. 38 a*, 325.

Oberle, R., Beck, H. (1979), *Sol. State Comm. 32*, 959.

Ornstein, L. S., Zernike, F. (1918), *Phys. Z. 19*, 134.

Orton, B. R. (1975), *Z. Naturforsch. 30 a*, 1500.

Orton, B. R. (1980), *Proc. LAM IV*, 280.

Panissod, P., Bakonyi, I., Hasegawa, R. (1983), *Phys. Rev. B28*, 2374.

Pasturel, A., Hafner, J., Mayou, D. (1988), *Proc. LAM VI*, 53.

Percus, J. K., Yevick, G. J. (1958), *Phys. Rev. 110*, 1.

Piller, J., Haasen, P. (1982), *Acta Met. 30*, 1.

Polk, D. E. (1972), *Acta Met. 20*, 485.

Predel, B., Oehme, G. (1974), *Z. Metallkde. 65*, 509.

Predel, B., Oehme, G. (1976), *Z. Metallkde. 67*, 826.

Pusztai, L. (1991), *Z. Naturforsch. 46 a*, 69.

Redslob, H., Steinleitner, G., Freyland, W. (1982), *Z. Naturforsch. 27 a*, 587.

Regnaut, C., Badiali, J. P., Dupont, M. (1980), *Proc. LAM IV*, 603.

Reijers, H. T. J., Saboungi, M.-L., Price, D. L., Richardson Jr., J. W., Volin, K. J., Van der Lugt, W. (1989a), *Phys. Rev. B40*, 6018.

Reijers, H. T. J., Van der Lugt, W., Van Dijk, C., Saboungi, M.-L. (1989b), *J. Phys.: Condens. Matter 1*, 5229.

Reijers, H. T. J., Van der Lugt, W., Van Tricht, J. B., Vlak, W. A. H. M. (1989c), *J. Phys.: Condens. Matter 1*, 8609.

Reijers, H. T. J., Saboungi, M.-L., Price, D. L., Van der Lugt, W. (1990a), *Phys. Rev. B41*, 5661.

Reijers, H. T. J., Van der Lugt, W., Saboungi, M.-L. (1990b), *Phys. Rev. B42*, 3395.

Rice, S. A., Gray, P. (1965), *The Statistical Mechanics of Simple Liquids*. New York: Interscience.

Rodmacq, B., Mangin, Ph., Chamberod, A. (1984), *Phys. Rev. B30*, 6188.

Ruppersberg, H., Egger, H. (1975), *J. Chem. Phys. 63*, 4095.

Ruppersberg, H., Knoll, W. (1977), *Z. Naturforsch. 32 a*, 1374.

Ruppersberg, H., Reiter, H. (1982), *J. Phys. F: Met. Phys. 12*, 1311.

Ruppersberg, H., Lee, D., Wagner, C. N. J. (1980), *J. Phys. F: Met. Phys. 10*, 1645.

Sadoc, A., Calvayrac, Y. (1986), *J. Non-Cryst. Sol. 88*, 242.

Sadoc, A., Dixmier, J. (1976), *J. Mater. Sci. and Eng. 23*, 187.

Sadoc, J. F., Wagner, C. N. J. (1983), in: *Glassy Metals II, Topics in Physics, Vol. 53*: Beck, H., Güntherodt, H.-J. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 51–92.

Sakata, M., Cowlam, N., Davies, H. A. (1980), *Proc. LAM IV*, 190.

Sakata, M., Cowlam, N., Davies, H. A. (1981), *J. Phys. F: Met. Phys. 11*, L157.

Sakata, M., Cowlam, N., Davies, H. A. (1982), *Proc. RQM IV*, 327.

Sauerwald, F. (1943), *Z. Metallkde. 35*, 105.

Sauerwald, F. (1950), *Z. Metallkde. 41*, 97, ibid, 214.

Schaal, M. (1988), *Thesis*, University Stuttgart.

Schaal, M., Lamparter, P., Steeb, S. (1988a), *Proc. NCM 4*, 56.

Schaal, M., Lamparter, P., Steeb, S. (1988b), *Z. Naturforsch. 43 a*, 1055.

Schaal, M., Lamparter, P., Steeb, S. (1989), *Z. Naturforsch. 44 a*, 4.

Schild, K., Frisius, F., Lamparter, P., Steeb, S. (1985), *Z. Naturforsch. 40 a*, 551.

Schmutzler, R. W., Hoshino, H., Fischer, R., Hensel, F. (1976), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80*, 107.

Schommers, W. (1984), *Proc. LAM V*, 571.

Shevchik, N. J., Paul, W. (1972), *J. Non-Cryst. Sol. 8–10*, 381.

Shimoji, M. (1977), *Liquid Metals, an Introduction to the Physics and Chemistry of Metals in the Liquid State*. New York: Academic Press.

Silber, M., Young, W. H. (1976), *Phys. Letters 58 A*, 469.

Sommer, F. (1989), *Proc. LAM VII*, 505.

Sonnenberger, R., Pfanner, E., Dietz, G. (1986), *Z. Phys. B63*, 203.

Spaepen, F., Cargill, G. S. (1985), *Proc. RQM V*, 581.

Stanley, H. E. (1971), *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford: Clarendon Press.

Steeb, S. (1968), *Fortschr. chem. Forsch. 10*, 473.

Steeb, S., Bühner, H. F. (1970), *Z. Naturforsch. 25 a*, 1737.

Steeb, S., Entress, H. (1966), *Z. Metallkde. 57*, 803.

Steeb, S., Hezel, R. (1966), *Z. für Physik 191*, 398.

Suzuki, K., Fukunaga, T., Itho, F., Watanabe, N.

(1985). *Proc. RQM V*, 479.
Sváb, E., Mészáros, Gy., Konczos, G., Ishmaev, S. N., Isakov, S. L., Sadikov, I. P., Chernyshov, A. A. (1988). *J. Non-Cryst. Sol. 104*, 291.
Träuble, H., Lamparter, P., Steeb, S. (1992). *J. Phys. I France 2*, 1029.
Utz, R., Brunsch, A., Lamparter, P., Steeb, S. (1989). *Z. Naturforsch. 44 a*, 1201.
Van der Lugt, W., Geertsma, W. (1984), *Proc. LAM V*, 187.
Vvedensky, D. D., Saldin, D. K., Pendry, J. B. (1986), *Computer Phys. Comm. 40*, 421.
Wagner, C. N. J. (1972). in: *Liquid Metals, Physics and Chemistry*. Beer, Z. S. (Ed.). New York: Marcel Dekker Inc.
Wagner, C. N. J. (1978), *J. Non-Cryst. Sol. 31*, 1.
Waisman, E., Lebowitz, J. L. (1970), *J. Chem. Phys. 52*, 4307.
Waisman, E., Lebowitz, J. L. (1972). *J. Chem. Phys. 56*, 3086.
Warren, B. F. (1969), *X-ray Diffraction*. Reading, Mass.: Addison-Wesley Publ.
Waseda, Y. (1980), *The Structure of Non-Crystalline Materials*. New York: McGraw-Hill.
Waseda, Y., Egami, T. (1979), *J. Mater. Sci. 14*, 1249.
Weber, M., Steeb, S., Lamparter, P. (1979), *Z. Naturforsch. 34 a*, 1398.
Wignall, G. D., Egelstaff, P. A. (1968). *J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.) 1*, 1088.
Wildermuth, A., Lamparter, P., Steeb, S. (1985), *Z. Naturforsch. 40 a*, 191.
Wong, J. (1981), in: *Glassy Metals I, Topics in Physics, Vol. 46*: Güntherodt, H.-J., Beck, H. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 45–77.
Wong, J., Liebermann, H. H. (1984), *Phys. Rev. B29*, 651.
Wright, J. G. (1977), *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 30*, Chap. 2, Part 1, pp. 251–267.
Wu, E. S., Brumberger, H. (1975), *Phys. Letters 53 A*, 475.
Yu, Z., Ronghcng, D., Gongxian, H., Zhongyi, H. (1988), *J. Mater. Sci. Lett. 7*, 555.
Zaiss, W., Bauer, G. S., Steeb, S. (1976), *Phys. Chem. Liq. 6*, 21.

一般阅读资料

Bhatia, A. B., Thornton, D. E. (1970), *Phys. Rev. B2*, 3004.
Chieux, P., Ruppersberg, H. (1980). *J. Phys. (Paris) C8*, 145.
Faber, T. E. (1972), *Introduction to the Theory of Liquid Metals*. Cambridge: Cambridge University Press.
Faber, T. E., Ziman, J. M. (1965), *Philos. Mag. 11*, 153.
Gaskell, P. H. (1983), in: *Glassy Metals II*, Topics in Applied Physics, Vol. 53: Beck, H., Güntherodt, H.-J. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 5–49.
Gurman, S. J. (1981), in: *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*: Joyner, R. W. (Ed.). New York: Plenum, Chap. 4.
Huijben, M. J. (1978), Thesis, University of Groningen.
Janot, C. (1983), in: *Les Amorphes Métalliques*. Les Ulis: Les Editions de Physique, pp. 81–167.
Lamparter, P., Steeb, S. (1988), in: *Proc. 4th Int. Conf. on the Structure of Non-Crystalline Materials, NCM 4* (Oxnard, California, 1988), Wagner, C. N. J., Wright, A. C. (Eds.). *J. Non-Cryst. Solids 106*, 137.
Sadoc, J. F., Wagner, C. N. J. (1983), in: *Glassy Metals II*, Topics in Applied Physics, Vol. 53: Beck, H., Güntherodt, H.-J. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 51–92.
Sauerwald, F. (1950), *Z. Metallkd. 41*, 97, 214.
Steeb, S. (1968), *Fortschr. chem. Forsch. 10*, 473.
Wagner, C. N. J. (1978), *J. Non-Cryst. Solids 31*, 1.
Waseda, Y. (1980), *The Structure of Non-Crystalline Materials*. New York: McGraw-Hill.

5 点阵动力学

Herbert R. Schober[1] and Winfried Petry[2]

[1] Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, jülich, Germany

[2] Fakultät für Physik, Technische Universität München, Garching, Federal Republic of Germany

（平爵云译　朱逢吾校）

目录

符号与缩语表

$\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$	正点阵基矢
a_j	模式 j 的振动振幅
a	点阵常数
$\bar{b},b_{\text{incoh}}$	相干和非相干散射长度
$\boldsymbol{b}_1,\boldsymbol{b}_2,\boldsymbol{b}_3$	倒易点阵基矢
b_j^+,b_j	模式 j 的产生算符和湮没算符
$c_j(\boldsymbol{q}/q)$	模式 j 在方向 $\boldsymbol{q}/q$ 上的声速
c_l,c_t	纵波和横波的声速
$\mathbf{C}_{\alpha\beta,\gamma\delta},\mathbf{c}_{\alpha\beta}$	黄昆张量
$C_{\alpha\beta,\gamma\delta},c_{\alpha\beta}$	弹性常数
C_v,C_p	定容和定压比热
$\mathbf{D}$	动力学矩阵
$\boldsymbol{e}^j$	模式 j 的本征矢量
$\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q},j)$	模式 j 的极化矢量
E	能量/原子
f_r,f_t	径向和横向力常数
F	自由能/原子
$\boldsymbol{F}$	力

$\hat{G}$	结构因子
$g(w)$	振动谱
$\hat{g}(w^2)$	振动平方的谱
$G(w)$	格林函数
$\hbar$	普朗克常量/2π
$\boldsymbol{h}$	原胞指标矢量之差($\boldsymbol{m}-\boldsymbol{n}$)
$\mathscr{H}$	哈密顿算符
$H\mathrm{n}(x)$	厄米多项式
$\boldsymbol{k}$	波矢
k_B	玻尔兹曼常量
$\boldsymbol{K}$	Kanzaki 力
$\mathbf{L}$	联合矩阵$-\mathbf{M}w^2+\Phi$
$\boldsymbol{m}$	原胞指标矢量
M、$\mathbf{M}$	原子质量,原子质量矩阵
n_j	模式占有数
$n(w)$	玻色因子
N_j	占有数算符
N	点阵中原子总数
$\mathbf{p}$	偶极力张量
$\boldsymbol{q}$	波矢
$\boldsymbol{Q}$	散射矢量
$\boldsymbol{r}$	位置矢量
$\boldsymbol{R}$	瞬时原子位置
s	原胞中的原子数
$\boldsymbol{s}$	静态位移
S	熵/原子
t	时间
T	温度
U	势能
$\boldsymbol{u}$	原子位移
$\mathbf{v}_{\alpha\beta}$	应变张量
V_c	原胞体积
$\boldsymbol{X}$	原子平衡位置
Z	配分函数
β	$1/(k_BT)$,温度倒数
γ	格林艾森常数
Γ	模式或声子衰减
$\delta_{i,j}$	克罗内克符号
$\delta(w)$	δ 函数

ϵ_0	电场常数
ζ	约化波矢
Θ_D	德拜温度
X^μ	亚点阵 μ 相对于原胞原点的位移
v_A	德拜截止频率
σ	截面
Σ	自能
τ	倒易点阵矢量
τ	声子寿命
Φ	多体势
Φ	耦合常数矩阵
Ψ	总的振动波函数
Ψ_j	简正模式的波函数
ω	频率
ATA	平均 T 矩阵近似
b. c. c.	体心立方
BS	布里渊散射
B. v. K.	玻恩-冯卡门
CPA	相干势近似
EELS	电子能量损失谱
f. c. c.	面心立方
FIR	远红外谱
h. c. p.	六角密堆
HFR	高通量反应堆
ILL	劳厄-朗之万研究所
INS	非弹性中子散射
IR	红外谱
LA	纵向声学声子
LO	纵向光学声子
PG	热解石墨
RS	拉曼谱
STA	单个 T 矩阵近似
TA	横向声学声子
TAS	三轴谱仪
TO	横向光学声子
TOF	飞行时间谱仪
VCA	有效晶体近似
指标	
D	德拜

def	缺陷
E	爱因斯坦
h	原胞指标矢量之差
H	谐和
j	模式序号
l	原子序号
L	复合的原子和笛卡儿坐标指标
$\boldsymbol{m}$、$\boldsymbol{n}$，…	原胞指标矢量
α，β、γ	笛卡儿坐标
λ，μ、ν	亚点阵
0	理想谐和晶体

声子频率单位间的换算因子

$\nu=1\text{THz}\Longleftrightarrow\omega=0.6283\times10^{13}\text{rads}^{-1}\Longleftrightarrow\hbar\omega=4.136\text{meV}\Longleftrightarrow33.36\text{cm}^{-1}\Longleftrightarrow T=48.00\text{K}$

·p. 294·

5.1 引 言

在任何温度下固体中的原子都将围绕其平衡位置振动。在绝对零度原子由于其零点运动而振动。原子的振动是固体中的主要的热浴，并且是如热容、热传导、点阵膨胀、位移相变等这些重要性质的原因。这些点阵振动的理论常被称为点阵动力学。从1912年玻恩和冯卡门(Born 和 von Karman)的文章开创以来到现在已经80年了。点阵动力学与固体的热力学和弹性理论有密切联系而在此之前很久对两者就已经有了研究。

这一章拟给出一个点阵动力学目前状况的简要轮廓。由于这是一个已经建立得很好的领域，可以从现有的许多教科书找到较详细的说明(见文献参考目录)。特殊类型的物质的振动性质也常在书中及有关这些物质的评论文章中加以讨论。我们希望这一章可以作为基本信息的源泉并导出较详细的参考文献。为达到这个目的，我们将给出较新的和较详细的参考文献，而不是引用原始文献。我们也不得不限制只用少数的例子，所以仅选择典型的例子。

点阵动力学由于有多重指标符号惹人厌烦，诸如笛卡儿坐标、原子序号、原胞序号、亚点阵序号等等。在不同的地方用不同的标记。一个理想晶体最好用原胞序号和亚点阵序号来描述，然而这一编号对玻璃是无意义的。不过很多基本公式对两者都是正确的。为了不重复写方程式，我们适当地采取较普遍的指标方案。为避免混淆对不同指标使用不同字母：α、β、……代表笛卡儿坐标；l 代表原子序号；m、n、……代表原胞指标矢量；μ,ν,……代表亚点阵序号；L 表示原子和笛卡儿复合指标。只有当公式太复杂时借助于矩阵记号，我们将尽可能地用明确的和式来表示。

在下一节中首先从原子运动的牛顿方程式出发导出点阵动力学的基本方程式。这些被用来推导谐和近似和声子的概念、以及如何从理想点阵的唯象的或基本原理模型推导出这些基本方程式。第三节给出理想谐和晶体的性质的概述。在谐和近似中单个声子的贡献常常是可加的并因而能表示为谱函数。另一方面粒子受点阵的散射则有赖于声子的"结构"，并可由相关函数和格林函数来描述。这些也是后几节中研究非谐效应和点阵缺陷的方便的工具。对长声学波声子来说点阵动力学变为弹性理论。有关非谐性质和其它限制声子寿命效应的那一节则不得不限制在基本概念的少量评述。完整地处理需要相当复杂的公式。事实上常常遇到的是准谐和近似，仅解释声子能量的移动而非有限寿命。较详细地处理了这种最低级的非谐近似。

·p. 295·

真实晶体常常不是理想晶体，有一节用来介绍缺陷导致的概念。强调了点缺陷、单个缺陷的性质以及它们对基体点阵的影响。其它领域如表面动力学则已超出了本章范围，因而只对这一扩展领域作少量的描绘。最后，有一节讲述现有的研究声子的实验方法，当然最重要的方法是中子散射。

5.2 点阵动力学基础

5.2.1 运动方程

点阵动力学通常基于绝热近似或玻恩-奥本海默近似，即从核的运动方程中忽略了松散束缚的电子。这种近似的根据是电子的速度比核的速度要大得多(分别为$10^6 ms^{-1}$及$10^3 ms^{-1}$)。因此可以设想在核的运动时间尺度内电子组态根据核的动量组态进行瞬时调整。电子总是保留在它们各自的基态组态。电子基态能量随核的位置而改变，加之于直接相互作用，其作用因而相当于核之间的一个有效势。我们将不给出这个近似的详细推导和证明，而仅给出几个基本的方程式。在 Born 和 Huang (1954)以及许多教科书中可以找到较详细的讨论。

绝热近似的可应用性没有一般的判据，也就是说对忽略点阵振动和电子体系的激发之间的相互作用(电子声子耦合)没有一般的准则。可以期望在绝缘体中这种近似是正确的，这里电子激发谱能隙的数量级为1eV，比典型的振动激发10meV 要大得多。然而已经证明这种近似对电子谱中没有能隙的金属，处理其振动能是相当准确的(Brovman 和 Kagan，1974)。另一方面振动态的寿命受到电子声子耦合的强烈影响，这种耦合在低温时能成为主要的影响。电子声子耦合效应在例如超导的许多现象中是重要的并将在那里作一般地讨论。

在忽略了电子的自由度后，固体中原子的动力学被一个一般的多体势 Φ 所决定，这个势依赖于原子的瞬时位置。显然运动方程的准确解是不可能的。在这里我们感兴趣的是围绕平衡位置的原子的振动。这些振动的振幅一般比原子间距要小得多。所以我们将势能 Φ 按这些位移作幂级数展开，我们用指标 l 表示第 l 个原子。它们的笛卡儿坐标为 R_α^l 的瞬时位置为 $\boldsymbol{R}^l$ 并可写成

$$\boldsymbol{R}^l = \boldsymbol{X}^l + \boldsymbol{u}^l \tag{5-1}$$

·p. 296·

式中，$\boldsymbol{X}^l$ 表示平衡位置，而 $\boldsymbol{u}^l$ 表示位移。Φ 的泰勒展开因而在形式上可写成

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\sum_{\substack{l_1 l_2 \\ \alpha_1\alpha_2}} \Phi_{\alpha_1\alpha_2}^{l_1 l_2} u_{\alpha_1}^{l_1} u_{\alpha_2}^{l_2} + \sum_{n=3}^{\infty}\frac{1}{n!}\sum_{\substack{l_1\cdots l_n \\ \alpha_1\cdots\alpha_n}} \Phi_{\alpha_1\cdots\alpha_n}^{l_1\cdots l_n} u_{\alpha_1}^{l_1}\cdots u_{\alpha_n}^{l_n} \tag{5-2}$$

式中，Φ_0是静态点阵的能量，它对动力学没有影响，故而以后我们将忽略它。第二项组成了谐和近似，而其余剩下的诸项为非谐修正。由于我们将势能围绕平衡组态展开，故方程(5-2)中没有一次项。在某些特殊问题的讨论中有时将势能按非平衡位置展开，这时必须考虑一次项。原子的运动方程为

$$M^{l_1}\ddot{u}_{\alpha_1}^{l_1} = -\sum_{l_2\alpha_2} \Phi_{\alpha_1\alpha_2}^{l_1 l_2} u_{\alpha_2}^{l_2} - \sum_{n=3}^{\infty}\frac{1}{(n-1)!}\sum_{\substack{l_1\cdots l_n \\ \alpha_1\cdots\alpha_n}} \Phi_{\alpha_1\cdots\alpha_n}^{l_1\cdots l_n} u_{\alpha_2}^{l_2}\cdots u_{\alpha_n}^{l_n} \tag{5-3}$$

式中，M^l 表示第 l 个原子的质量。系数 $\Phi_{\alpha_1\alpha_2}^{l_1 l_2}$，……，$\Phi_{\alpha_1\cdots\alpha_n}^{l_1\cdots l_n}$被称为第二级，……，第 n 级力常数或耦合常数。它们被定义为多体原子势能对原子偏离平衡位置的位移的导数

$$\Phi_{\alpha_1\cdots\alpha_n}^{l_1\cdots l_n} = \frac{\partial^n \Phi}{\partial u_{\alpha_1}^{l_1}\cdots\partial u_{\alpha_n}^{l_n}} \tag{5-4}$$

在最低级(谐和近似),二级(谐和)力常数 $\Phi_{\alpha_1\alpha_2}^{l_1 l_2}$ 是由于原子 l_2 在方向 α_2 上作单位位移而保持其它原子不动时的作用在原子 l_1 在方向 α_1 上的力。

为避免大量的指标通常我们用矩阵表示。方程(5-3)可表示为

$$\mathbf{M}\ddot{\boldsymbol{u}} = -\boldsymbol{\Phi}\boldsymbol{u} - \frac{1}{2}\boldsymbol{\Phi}^{(3)}\boldsymbol{u}\boldsymbol{u} + \cdots \tag{5-3a}$$

力常数必须服从许多对称要求。首先从它们的定义方程(5-4)中立即得出力常数对于指标对 (l_j, α_j) 的对易是不变的,其次位能 Φ 及其导数对于固体作为整体的平移 $(\boldsymbol{u}^l \rightarrow \boldsymbol{u}^l + \boldsymbol{t})$ 是不变的,这就要求

$$\sum_{l_1 \alpha_1} \Phi_{\alpha_1 \alpha_2 \cdots}^{l_1 l_2 \cdots} = 0 \tag{5-5}$$

其它的条件总合在转动不变性中。

第三,除了固体作为一个整体作刚性位移得出的这些关系外,相互作用势能的给定形式可以导出力常数组之间的附加关系(见5.2.3)。

直到现在所讨论的条件对任何一个原子集合是正确的。对于晶体附加的约束来自于已在第1章中讨论过的结构对称性。在一个无限的理想晶体中,原子的平衡位置可表示为

$$\boldsymbol{X}^{\overset{\mathbf{m}}{\mu}} = m_1\boldsymbol{a}_1 + m_2\boldsymbol{a}_2 + m_3\boldsymbol{a}_3 + \boldsymbol{X}^{\mu} \tag{5-6}$$

·p. 297·

式中,$\boldsymbol{m}$ 表示3个整数 m_i,而 $\boldsymbol{a}_i$ 是定义 Bravais 格子的点阵初基平移矢量,且 $\boldsymbol{X}^{\mu}$ 是相对于原胞原点的原子 μ 的位置。在简单晶格中,原胞的原点通常选为原子的位置($\chi=0$),因而指标 μ 可以略去。在方程(5-6)中的初基矢量不必要选得使对称性明显,因此通常不用平移矢量 $\boldsymbol{a}$,而使用较方便的更适应对称的矢量。例如在 f. c. c. 点阵中,原子位置由 $X_{\alpha}^{m} = (a/2)m_{\alpha}$ 给出,这里 a 是点阵常数,而 m_{α} 限制为整数,并且是两个整数的交叉和。

方程(5-6)现在可以用来将更系统的详细的标记 $\overset{\boldsymbol{m}}{\mu}$ 来取代耦合参数中的任意原子指标 l_i,在这些新的指标中耦合参数表现出对于按空间群所作的对称操作具有点阵不变性。这些对称操作不仅使位能和它们的导数不变,而且也不畸变点阵。所以在这些对称操作下不仅势能的数值,而且势能的表达式方程(5-2)也是不变的。最重要的是对于平移一个基矢 $\boldsymbol{a}_i$ 后具有的点阵不变性。这个不变性意味着理想点阵的耦合参数不依赖于原胞的绝对位置,而只依赖于它们间的距离矢量。对谐和力常数则有

$$\Phi_{\alpha\beta}^{\overset{\mathbf{mn}}{\mu\nu}} = \Phi_{\alpha\ \ \beta}^{\overset{0}{\mu}\ \overset{\mathbf{n}-\mathbf{m}}{\nu}} = \Phi_{\alpha\ \ \beta}^{\overset{\mathbf{n}}{\mu}-\overset{\mathbf{m}}{\nu}} = \Phi_{\alpha\beta}^{\overset{\mathbf{h}}{\mu\nu}} \tag{5-7}$$

式中,我们用了一个上标矢量 $\boldsymbol{h}=\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m}$ 的标准记法。利用对称轴,反演对称以及较复杂的对称元如螺旋轴,滑移面可将力常数中独立的非零元的数目进一步减少。在这样的对称操作下,点阵点 $\overset{\boldsymbol{m}}{\mu}$ 将转变为等价的点阵点 $\overset{\boldsymbol{m}'}{\mu'}$。作为一个例子,我们来考察简单立方点阵中的最近邻耦合。六个相当的等价点是 $\pm a(1,0,0)$,$\pm a(0,1,0)$ 和 $\pm a(0,0,1)$,最近邻间的耦合矩阵只有2个独立元

$$\boldsymbol{\Phi}^{(1,0,0)} = -\begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix} \tag{5-8}$$

由于反演 $\boldsymbol{y} \rightarrow -\boldsymbol{y}$ 和 $\boldsymbol{z} \rightarrow -\boldsymbol{z}$ 后的对称性,故非对角元为零,又因为绕 x 轴的四次对称性,

所以 yy 元和 zz 元是相等的。与距离 $a(3,2,1)$ 处近邻的耦合一般最多有6个独立元，因为该距离矢量不能用对称元转变为自身。与等效近邻的耦合是与对称操作相联系的。

耦合参数的对称条件在技术上是重要的，因为它们简化了计算。在任何一个从合理的势能形式出发的模型中它们都是自动满足的。如果像通常所作的那样将力常数用作拟合参数，那么必须装入对称性以防止不合物理学的结果。

5.2.2 谐和近似

在运动方程(5-3)中如果只考虑谐和项，那么对任何原子系可解得方程的准确解。为简单起见我们将方程(5-2)中的指标$\begin{pmatrix} l \\ \alpha \end{pmatrix}$或方程(5-7)中的指标$\begin{pmatrix} m \\ \mu \\ \alpha \end{pmatrix}$合并为一个单指标 L。运动方程就能写成对称形式

$$(\sqrt{M_L})\ddot{u}_L = -\sum_{L'} D_{LL'}(\sqrt{M_{L'}})u_{L'} \tag{5-9}$$

式中，对 N 个原子，指标 L 取3N 个值，$M_L = M_l$，而且

$$D_{LL'} = \Phi_{LL'}(\sqrt{M_L M_{L'}})^{-1} \tag{5-10}$$

·p. 298·

$3N \times 3N$ 矩阵 $\mathbf{D}$ 称为动力学矩阵。它是实数且对称矩阵。必须注意对空间周期体系，$D_{LL'}$ 的空间傅里叶变换也称动力学矩阵，(见下面)。

我们对位移 $u_L(t)$ 作一个假设

$$\sqrt{M_L}u_L(t) = ae_L e^{i\omega t} \tag{5-11}$$

式中，a 代表任意振幅。方程(5-9)因而简化为矩阵 $\mathbf{D}$ 的体征值问题。

$$\omega^2 e_L = \Sigma D_{LL'} e_{L'} \tag{5-12}$$

这个问题有3N 个本征值为 ω_j^2，本征矢量为 $\boldsymbol{e}^j$ 的解。由于动力学矩阵是实数对称矩阵，故本征值为实数。如果所有本征值为正数，则谐和系统是稳定的。频率为 ω_j，本征矢量为 $\boldsymbol{e}^j$ 的本征模式被称为系统的第 j 个简正模式。本征矢量可选择为实数且彼此正交

$$\sum_L e_L^j e_L^{j'} = \delta_{jj'} \tag{5-13}$$

并满足完备性条件

$$\sum_j e_L^j e_{L'}^j = \delta_{LL'} \tag{5-14}$$

3N 个简正模式的振幅 a_j 服从独立的谐和振动方程

$$\ddot{a}_j = -\omega_j^2 a_j \tag{5-15}$$

由方程(5-11)得到简正模式中的真实原子振幅，式中的权重$\sqrt{M}$表明了在相似的力常数下重原子的振幅小于轻原子的振幅。

有时不用实数本征矢量，而用复数本征矢量是方便的。例如在平移不变点阵中简正模式是平面波，常用形式为 $\exp\{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}\}$的本征矢量来表征。原子位移为实数要求条件

$$(e^j)^* = (e^{-j}), a_j^* = a_{-j}, \omega_j = \omega_{-j} \tag{5-16}$$

谐和系统的能量为

$$E = \sum_L \frac{p_L^2}{2M_L} + \frac{1}{2}\sum_{LL'} \Phi_{LL'} u_L u_{L'} =$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{L}M_{L}\dot{u}_{L}\dot{u}_{L}+\frac{1}{2}\sum_{LL'}\Phi_{LL'}u_{L}u_{L'}=$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{j}(\dot{a}_{j}^{*}\dot{a}_{j}+\omega_{j}^{2}a_{j}^{*}a_{j}) \tag{5-17}$$

到现在为止我们用了经典力学来处理点阵振动。然而量子力学对许多应用来说是必需的。为此我们将能量函数解释为哈密顿量 $\mathscr{H}$,并可由处理谐振子的标准方法导出振动波函数。常常利用声子产生算符 b_j^+ 和湮没算符 b_j 来处理点阵振动的量子力学

$$a_{j}=\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{j}}}(b_{j}+b_{j}^{+})$$

$$\dot{a}_{j}=\frac{1}{i}\sqrt{\frac{\hbar\,\omega_{j}}{2}}(b_{j}-b_{j}^{+}) \tag{5-18}$$

算符 b_j 和 b_j^+ 服从波色子的对易法则

$$[b_{j},b_{j'}^{+}]=\delta_{jj'},[b_{j},b_{j'}]=[b_{j}^{+},b_{j'}^{-}]=0 \tag{5-19}$$

利用这些新的算符,哈密顿量将取简单形式

$$\mathscr{H}=\sum_{j}\hbar\omega_{j}\left(b_{j}^{+}b_{j}+\frac{1}{2}\right)=\sum_{j}\hbar\omega_{j}\left(N_{j}+\frac{1}{2}\right) \tag{5-20}$$

其中厄米算符 $N_j=b_j^+b_j$ 称为粒子数算符。它的本征值为非负整数(0,1,2,…)即本征态的

•p. 299•

振动量子数。$\frac{1}{2}\hbar w_j$ 是零点振动能。在这个所谓的粒子数表象中,一个态 $|n_j\rangle$ 是由每个模式 j 中振动激发量子数 n_j 来表征的。在这个表象中振动激发量子是准粒子即声子。将 b_j^+ 算符作用于状态可产生一个声子,而将 b_j 算符作用于状态将消失一个声子。任何一个状态可用连续地将 b_j^+ 作用于基态 $|0\rangle$ 而得。将没有声子的状态定义为基态,并利用归一化条件 $\langle n_j|n_j\rangle=1$ 我们将得到下列关系式:

$$\begin{aligned}
&b_{j}|0\rangle=0\\
&N_{j}|n_{j}\rangle=n_{j}\\
&b_{j}^{+}|n_{j}\rangle=\sqrt{n_{j}+1}\,|n_{j}+1\rangle\\
&b_{j}|n_{j}\rangle=\sqrt{n_{j}}\,|n_{j}-1\rangle
\end{aligned} \tag{5-21}$$

以及

$$|n_{j}\rangle=\frac{1}{\sqrt{n_{j}!}}(b_{j}^{+})^{n_{j}}|0\rangle \tag{5-22}$$

在这个表象中,本征态是单个简正模式的本征态的乘积,而能量是单个简正模式的能量之和

$$|n_{1},n_{2}\cdots n_{3N}\rangle=|n_{1}\rangle|n_{2}\rangle\cdots|n_{3N}\rangle=\prod_{j=1}^{3N}\sqrt{n_{j}!}\prod_{j=1}^{3N}(b_{j}^{+})^{n_{j}}|0\rangle \tag{5-23}$$

$$E_{n_{1},n_{2}\cdots n_{3N}}=\sum_{j=1}^{3N}\hbar w_{j}\left(n_{j}+\frac{1}{2}\right) \tag{5-24}$$

方程(5-23)和(5-24)反映出谐和近似中简正模式即声子的独立性。引入产生和湮没算符简化了量子力学计算。薛定谔方程为 $\mathscr{H}\Psi=E\Psi$,其中 $\mathscr{H}$ 是用标准等价关系 p_L

$=-i\hbar\,(\partial/\partial X_L)=M_L\dot{u}_L$ 代入方程(5-17)所对应的哈密顿量。由薛定谔方程在真实空间中可以导出同样的结果。在简正模式描述中，多粒子波函数是单个模式的波函数的乘积

$$\Psi_{n_1,n_2\cdots n_{3N}}(a_1,a_2\cdots a_{3N})=\prod_{j=1}^{3N}\Psi_{n_j}(a_j) \tag{5-25}$$

$$\Psi_{n_j}(a_j)=\left(\frac{w_j}{\pi\hbar}\right)^{1/4}(2^n n!)^{-1/2}H_{nj}\left(\sqrt{\frac{\omega_j}{\hbar}}a_j\right)\cdot\exp\left(-\frac{\omega_j a_j^2}{2\hbar}\right) \tag{5-26}$$

其中我们用了简正模式的实数表象，而 H_{n_j} 是第 n 级厄米多项式。方程(5-21)中的关系是由厄米多项式的初等性质导出的。借助于方程(5-11)简正模式波函数可用单个原子位移 u_L 来表示。

目前对几千个原子体系已能进行动力学矩阵对角化的数值计算。没有原子有序的更大的体系是不可行的。对一个无限的周期系统例如理想晶体，利用对方程(5-6)中引入的原胞矢量 $\boldsymbol{X}^m$ 进行傅里叶变换，平移对称可用来块对角化动力学矩阵。由于周期性，本征矢量有表达式

$$\boldsymbol{e}_L=\boldsymbol{e}_{\alpha}^{m\atop\mu}=\frac{1}{N_c}\boldsymbol{e}_\alpha^\mu(\boldsymbol{q},j)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{\kappa}^\mu}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{\kappa}^m} \tag{5-27}$$

式中，N_c 是原胞的数目，而矢量 $\boldsymbol{q}$ 限止在倒易点阵的一个原胞中(见第1章)。通常利用一

·p. 300·

个对称原胞，倒易点阵的第一布里渊区；$\boldsymbol{q}$ 即是振动波矢。$\lambda=2\pi/q$ 是点阵中沿 $\boldsymbol{q}/q$ 方向行进的振动波的波长；$\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q},j)$ 是极化矢量，它决定了原子振动的方向。对于原胞中不止一个原子的点阵 $\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q},j)$ 连同相位因子 $\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{\kappa}^\mu)$ 决定原胞中原子的相对位移。原胞中若有 S 个原子，则极化指标 j 取 $3S$ 个值，见下面所述。极化矢量一般地依赖于 $\boldsymbol{q}$。

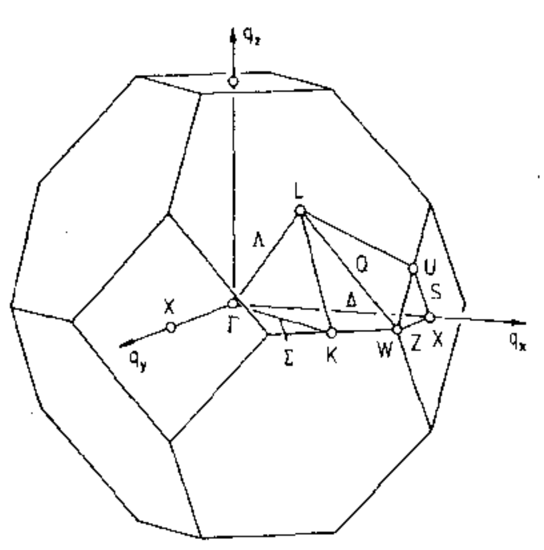


图5-1 f.c.c.点阵的第一布里渊区。对称点是以 $2\pi/a$ 为单位的；Γ：(0,0,0)；X (0,1,0)；L：$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$；W：$\left(\frac{1}{2},1,0\right)$；K：$\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},0\right)$；U：$\left(\frac{1}{4},1,\frac{1}{4}\right)$

作为倒易点阵的原胞的第一布里渊区的选择应有利于在晶体空间群下的不变性。图5-1表示了 f.c.c. 晶体的布里渊区，并使用了对称点和对称方向的标准符号。至少对较简单的结构在主要对称方向的极化矢量是单纯由对称性决定的，而与 $\boldsymbol{q}$ 无关。相类似地，简正模式中的简并也能被测定。对于从实验中测定声子，这些对称自变量是非常重要的。倒易点阵的基矢 $\boldsymbol{b}_i$ 由正格子点阵基矢用下式推出：

$$\boldsymbol{a}_i\boldsymbol{b}_j=2\pi\delta_{ij} \tag{5-28}$$

这意味着如果在 $\boldsymbol{q}$ 上增加一个倒易矢量 $\boldsymbol{\tau}$，则本征态即方程(5-27)不变。这个倒易点阵矢量用正格子点阵的方程(5-6)那样定义为

$$\boldsymbol{\tau}^m=m_1\boldsymbol{b}_1+m_2\boldsymbol{b}_2+m_3\boldsymbol{b}_3 \tag{5-29}$$

在如同电子能带结构理论中那样在一个扩展的区图中，加倒易点阵矢量后的不变性能用来展开属于同一个 $\boldsymbol{q}$ 的不同的本征态。一个重要结果是在波矢中守恒定律总是以 $\boldsymbol{\tau}$ 为模的。

在以前的推导中，我们总是设想有限个原子。对一个无限的周期点阵，允许的 $\boldsymbol{q}$ 值变得稠密，$\boldsymbol{q}$ 是一个连续变量，而对 $\boldsymbol{q}$ 取和必须用积分来取代

$$\sum_{q} \rightarrow \frac{V_c}{(2\pi)^3}\int d^3\boldsymbol{q} \tag{5-30}$$

其中，V_c 是原胞体积。

将本征函数方程(5-27)插入运动方程(5-9)中，计算声子的问题便简化为一个对每个 $\boldsymbol{q}$ 的3s 维本征值问题，其中 s 是原胞中的原子数

$$\omega_j^2(\boldsymbol{q})e_\alpha^\mu(\boldsymbol{q},j) = \sum_{\nu,\beta} D_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(\boldsymbol{q})e_\beta^\nu(\boldsymbol{q},j) \tag{5-31}$$

其中 j 代表3s 个可能的极化，而 $\mathbf{D}$ 是新的动力学矩阵

$$D_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{\sqrt{M^\mu M^\nu}}\sum_h \Phi_{\alpha\beta}^{\mu\nu h} e^{i\boldsymbol{q}\cdot\mathbf{x}^h} \tag{5-32}$$

·p. 301·

动力学矩阵是厄米矩阵，并由于方程(5-16)有性质

$$D_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(\boldsymbol{q}) = (D_{\beta\alpha}^{\nu\mu}(\boldsymbol{q}))^* = [D_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(-\boldsymbol{q})] \tag{5-33}$$

所以

$$e_\alpha^\mu(\boldsymbol{q},j) = (e_\alpha^\mu(-\boldsymbol{q},j))^* \quad \omega_j^2(\boldsymbol{q}) = \omega_j^2(-\boldsymbol{q}) \tag{5-34}$$

如果布里渊区中的两个 $\boldsymbol{q}$ 值能用点阵的对称操作使其重合，则这两个 $\boldsymbol{q}$ 值的声子频率是相等的，而极化矢量作相应的变换。因此例如对立方点阵来说，可在$\frac{1}{48}$的布里渊区中的 $\boldsymbol{q}$ 值计算所有的声子。

在长波极限，$q\rightarrow 0$，3s 个声子分支中的3个变成声波，这正是连续统理论中已经知道的。在点阵动力学中，这些声子分支被称为声学声子。在这些声学声子中，原胞中的原子是彼此同相振动的。在极限 $q\rightarrow 0$条件下，这些分支的极化矢量只依赖于 $\boldsymbol{q}/q$，且频率为

$$\lim_{q\rightarrow 0}\omega_j(\boldsymbol{q}) = C_j(\boldsymbol{q}/q)\cdot\boldsymbol{q} \tag{5-35}$$

其中 C_j 为声速(相速度)，在一个点阵中它依赖于方向和极化(见5.3.3节)。在极限 $q=0$ 下，声学声子变为点阵整体的刚性平移。当 $q\rightarrow 0$时其余3$s-3$个声子分支的频率达到一个有限值，而且原胞中的原子彼此反相振动。如果象离子晶体中那样原子带有电荷，那么这样的振动引起电偶极矩的宏观振动并能与电磁辐射相互作用。这些模式因而被称为光学模式。

在图5-2到5-4中给出了三种典型材料的在主要对称方向上的声子色散曲线，也就是频率对 q 值的关系曲线。这样的曲线一般都有特征的形状，它取决于点阵结构如 f.c.c. 结构以及材料的类型如金属的，离子的或分子的晶体。频率的大小依赖于材料，例如根据方程(5-32)它以$\sqrt{M}$来标度。具有同一电子结构的两个不同材料的色散曲线将特别相似，因此可以定义两种材料频率 ω_1和 ω_2之间的相似关系，$\omega_1/\omega_2=\sqrt{M_2a_2^2}\left(\sqrt{M_1a_1^2}\right)^{-1}$其中 a 表示点阵常数。例如 Na 和 K 之间服从这样的相似关系，其平均偏差仅为3%。我们现在将

利用图示的三个例子讨论声子色散曲线的某些基本的性质。

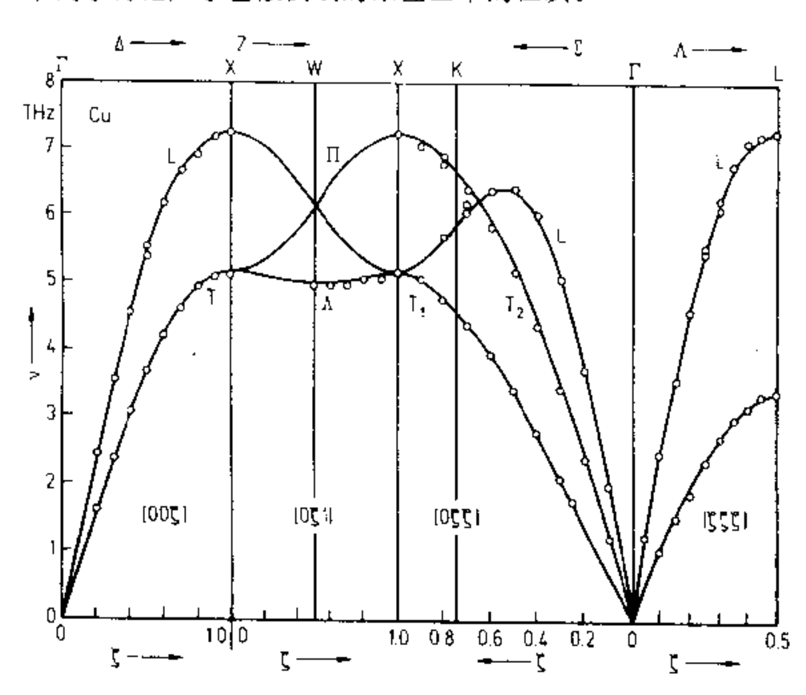


图5-2 $T=49$K 温度下 Cu 的声子色散曲线，横坐标为约化波矢 $\zeta=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{q}/2\pi$，连线代表了对实验点的六分之一个近邻轴对称玻恩-卡门拟合。(Nicklow 等，1967)图沿着路径 Δ 从 Γ 到 X(见图5-1)然后沿着路径 Z 通过 W 到相邻布里渊区的 X，再沿着路径 Σ 通过 K 返回原点 Γ，最后沿着路径 Λ 达到点 L

•p. 302•

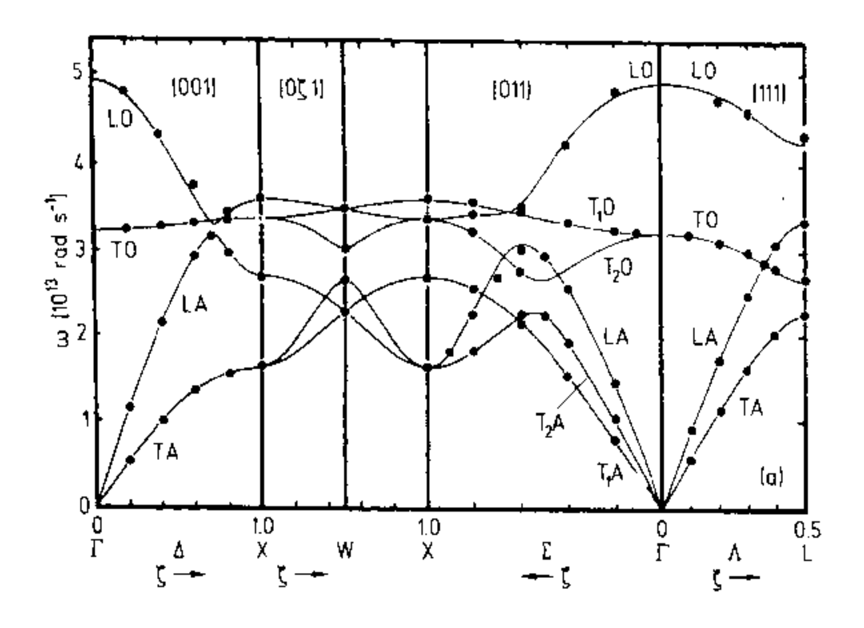


图5-3 $T=80$K 温度下 NaCl 的声子色散曲线。连线代表11个参数的壳式模型拟合(Raunio 和 Rolandson，1970)

·p. 303·

图5-2中 Cu 的声子色散曲线是短程力 f. c. c. 金属的代表。所示的实验数据的拟合是用12个参数的$\frac{1}{6}$近邻相互作用模型进行的，但最近邻模型也将给出合理的拟合。由于 Cu 有布拉菲点阵，对每个 $\boldsymbol{q}$ 值有三个声子分支(极化)。许多性质直接来自动力学矩阵的对称性，后者是布里渊区对称性的结果。在主要的对称方向上(图5-1中 Δ,Σ,Λ)极化矢量是完全由对称性决定的，并且能区分纵的(l)，$\boldsymbol{e}\|\boldsymbol{q}$，和横的($t$)，$\boldsymbol{e}\perp\boldsymbol{q}$ 模式。在 Δ 和 Λ 方向上后者是简并的。在一般方向上区别纵的和横的模式是不可能的，然而常常近似地可行。在 X 和 L 点色散曲线有水平形状，这是由于这些点是第一布里渊区与相邻布里渊区之间的反演对称中心[$\omega(\boldsymbol{q})=\omega(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{\tau})$]。K 点处于第一布里渊区的边界，但非反演对称中心。沿 Σ 方向可以到达相邻布里渊区的 X 点，这反过来解释了[0,1,1]l 和[0,1,1]t_1声子的简并，它们等同于[0,0,1]t 声子。这个纵的与横的特征间的明显的矛盾起因于沿着 Σ 路径进入了第二布里渊区，在那里 $\boldsymbol{e}\|(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{\tau})$，一般来说并不意味着 $\boldsymbol{e}\|\boldsymbol{q}$。

·p. 304·

图5-3所示 NaCl 离子晶体的声子色散曲线是较为复杂的。在布拉菲原胞中有2个原子，因此有3个光学支及3个声学支。由于 f. c. c. 原胞声学支有类似于 Cu 的声学支的结构。与声学支的类似正弦曲线形状相比光学支更为平坦。在许多地方光学支与声学支彼此相交。这些分支依赖于对称性而彼此交叉或杂化，例如[0,0,1]l 分支。对称性再一次意味着各种各样的简并。

最后，作为一个分子晶体的例子，图5-4示出了氘化萘($C_{10}D_8$)的色散曲线，它结晶于单斜结构，每个原胞有2个分子。在分子晶体中，使分子畸变的振动即分子内的振动，在这里是两个耦合的 C 原子环的振动，其频率比起分子彼此之间的振动频率(分子间振动)要高得多。每个分子有6个不改变它的形状的自由度(3个平动，3个转动)。因此在我们的例子中有$2\times6=12$个分子间振动，其中3个为声学支，9个为光学支。后者能量有主要是平动或转动的特征。大于5THz 的“光学”分支是分子内的振动。它们对 $\boldsymbol{q}$ 的依赖很小证明了分子间相互作用对这些振动影响很小。

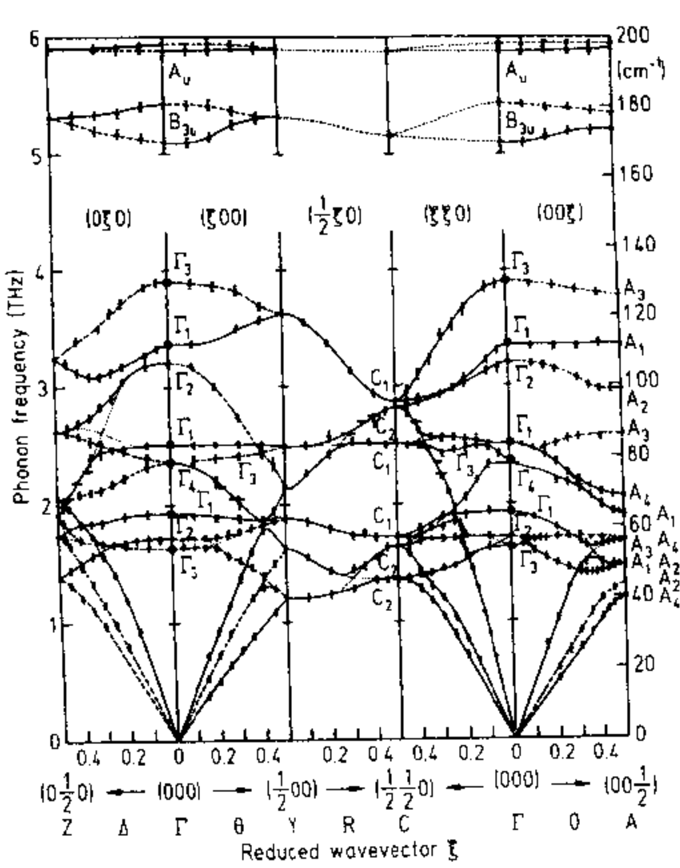


图5-4 $T=6\mathrm{K}$ 温度下氘化萘的声子色散曲线，横坐标为约化波矢。标记 Γ_i,C_i 和 A_i 表示不同的分支。连线只为了看得清楚(Natkaniec 等，1980)

对大多数元素晶体和许多化合物都已测定了声子色散曲线。可以找到数据汇集:元素金属(Schober 和 Dederichs,1981;Kress,1987);合金(Kress,1983);绝缘体(Bilz 和 Kress,1979)。直到现在为止讨论的谐和理论不允许频率随温度改变,因而也不能解释点阵膨胀,两者与实验结果不符。在某个给定温度下测得的声子色散曲线必须在准谐和近似的框架下来理解,这将在以后讨论,在那里围绕平衡组态的能量的扩展是在给定温度下进行的。这样声子频率变为与温度有关,严格地说,适合它们的经验模型也是与温度有关的。这些效应在接近相变时变得很重要。

5.2.3 点阵动力学的唯象模型

在应用中往往不是对某个特殊的声子感兴趣,而是想知道所有的声子或一组声子对某个点阵性质的影响,如比热,热传导,热膨胀或电子散射。因此需要一个计算动力学矩阵的快速方法。基本原理计算目前需要化费太多时间,因此必须借助于唯象模型。从实验测定的声子频率,弹性常数和电极化率拟合出这些模型的参数。这些模型将从这些性质推断出整个色散曲线。所装入的材料性质的信息愈多,这种推断就愈可靠。结果从简单的玻恩-冯卡门模型到接近基本原理计算出现了不断增加的众多模型。Schober 和 Dederichs (1981)的汇编已经给出了大约60种 Cu 的声子色散模型,而且这个数目还在增长。在下面的诸小节中将简单讨论主要类型的模型。依赖于原子间键合的类型,重点放在短程相互作用模型(玻恩-冯卡门模型变体),金属的屏蔽电子相互作用(近自由电子模型)以及直接计及库仑和电偶极相互作用的模型(刚性离子模型,壳式模型,键电荷模型)。

5.2.3.1 普遍的玻恩-冯卡门模型(力常数张量模型)

·p. 305·

原则上玻恩-奥本海默近似允许用力常数来表示任何体系的动力学矩阵,而力常数只需服从以前讨论过的对称要求。在实际中仅仅对高对称点阵中级短程相互作用或当相互作用的解析形式是已知的情况下才可行。为了描述在 f.c.c. 点阵中普遍的最近邻相互作用,需要3个独立的力常数。若将范围扩大一倍(第四近邻)则需12个参数。如果在原胞中有2个不等价原子(例如 h.c.p. 中),则参数数目还要增加一倍。另一方面,色散曲线的形状常常需用给出高傅里叶系数的长程相互作用来拟合。为了减少参数的数目,引入附加的约束例如轴对称,这常常可以从基本原理计算来证明。不同范围的模型的拟合表明一般地仅前面几个力常数在拟合截断后是合理稳定的。较远距离近邻的相互作用的力常数在符号和大小上波动,是没有物理意义的纯粹的拟合参数。这些参数大多用对称方向上的声子来拟合的,而在离开对称方向上的声子会引起不准确性(Stedman 等,1967)。单独用波恩-卡门拟合声子再现弹性常数非常差。所以这些常数会在拟合中作为约束。在 q 空间中,局域反常例如 Kohn 反常当然不能用短程真实空间模型来再现。波恩-冯卡门模型如果没有在基本相互作用上的附加假设是不能用来从一种结构推断出另一种结构的。一个真实的物理耦合的测定涉及的不仅是声子频率的准确知识而且也需离开对称方向的声子的极化信息(Leigh 等,1971)。特别是当原胞中有不止一个原子时,用不同的模型能得到同样好的对声子频率的拟合,导致定性地不同极化矢量即不同振幅图案[Chesser 和 Axe(1975)对 h.c.p. Zn]。

5.2.3.2 轴对称玻恩-冯卡门模型

被用来得到图5-2中的拟合的轴对称模型假设了在一对原子之间仅有一个径向(纵向)的和一个横向的力常数,分别记为 f_r 和 f_t。这样的模型可以想象为是由中心原子对势 $U(R)$ 所推出的,并且两个力常数是与 U 的导数相关的

$$f_r = \frac{\partial^2 U(R)}{\partial R^2} \text{ 和 } f_t = \frac{1}{R}\frac{\partial U(R)}{\partial R} \tag{5-36}$$

耦合矩阵的形式因而为

$$\begin{aligned}\Phi_{\alpha\beta}^{mn} &= -(f_r - f_t)\frac{X_\alpha^{mn}X_\beta^{mn}}{(X^{mn})^2} - f_t\delta_{\alpha\beta} \\ &= -K\frac{X_\alpha^{mn}X_\beta^{mn}}{(X^{mn})^2} - C\delta_{\alpha\beta}\end{aligned} \tag{5-37}$$

式中,$\delta_{\alpha\beta}$为克罗内克符号。

如果相互作用仅通过一个原子对势,那么不同近邻间的横向力常数是受点阵中的平衡条件所约束的。原子 m 作用在原子 n 上的力是 $f_t(R_\alpha^m - R_\alpha^n)$。平衡时,对每一个原子来说,所有力之和必须为零。对反演对称的无限点阵来说这个条件是自动满足的。横向力常数之间的附加关系来自于下列条件:在平衡时,相对于均匀形变,也就是改变方程(5-6)中的基矢 $\boldsymbol{a}$,点阵能量应取最小值,因而

$$\partial E/\partial a_{i\alpha} = 0$$

对横向力常数这表示为

$$\sum_{h,\mu,\nu} f_t^h(X_\alpha^h + \kappa_\alpha^\mu - \kappa_\alpha^\nu)(X_\beta^h + \kappa_\mu^\mu - \kappa_\beta^\nu) = 0 \tag{5-38}$$

这个条件意味着弹性常数的 Cauchy 关系,见5.3.3节。如果出现多体力或体力,关系会被破坏。

对一个六角晶体,常用**修正的轴对称模型**,在那里方程(5-37)所用的不同参数是分别沿着基面的方向和垂直于基面的方向的。

·p. 306·

5.2.3.3 价力模型

在共价结合材料中,原子间的势能经常用键长和键间角来表示。在与点阵动力学相关的小位移的范围中,这样的模型等同于一系列的短程玻恩-卡门模型参数间的关系。利用 Musgrave 和 Pople(1962)的记法,菱形闪锌矿类型结构的价力势能的前几项为

$$\begin{aligned}\Phi = &\frac{1}{2}k_r\sum(\delta r_{ij})^2 + k_{rr}\sum(\delta r_{ij})(\delta r_{jk}) \\ &+ \frac{1}{2}r_0^2 k_\Theta\sum(\delta\Theta_{ijk})^2 \\ &+ r_0 k_{r\Theta}\sum(\delta r_{ij})(\delta\Theta_{ijk}) \\ &+ \cdots\end{aligned} \tag{5-39}$$

式中,指标 i,j,k 代表原子;δr_{ij}是键长偏离平衡值 r_0的改变量;$\delta\Theta_{ijk}$是相应的由原子 j 分别到原子 i 和 k 的键间夹角的改变量。k_r 是最近邻键伸长常数,而 k_{rr},k_Θ 和 $k_{r\Theta}$描述了原子 j

上键间的相互作用。

一个常用的方程(5-39)的简化形式是由 Keating(1966)引入的，他用标量变分 $\delta(\boldsymbol{r}_{ij}\cdot\boldsymbol{r}_{jk})$来确定 Φ 的参数。

5.2.3.4 近自由电子模型

对简单金属可用微扰理论计算电子结构，由导电电子的平面波出发并用赝势消去紧束缚芯电子。这些理论提供了一个已经建立得很好的理论框架，在许多教科书和论文中都是这样处理的，例如 Cohen 和 Heine(1970)。基本原理赝势是非局域电子离子势。在实际计算中常假设一个带有拟合参数的特殊形式，局域的或非局域的。对一个局域赝势动力学矩阵取特别简单的形式，它使这些模型在描述声子中很流行。在一个布拉菲格子中动力学矩阵可写成

$$D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q}) = \frac{V_c}{M}\sum_{\tau}(\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{q})_\alpha \times [F^c(|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{q}|) + F^{bs}(|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{q}|)](\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{q})_\beta - \frac{V_c}{M}\sum_{\tau\neq 0}\tau_\alpha[F^c(\tau) + F^{bs}(\tau)]\tau_\beta \tag{5-40}$$

式中，库仑项 F^c(Ewald 项)出自一个在平衡、均匀电子背景上的离子的直接库仑相互作用。

$$F^c(q) = \frac{Z^2e^2}{\varepsilon_0 V_c^2}\cdot\frac{1}{q^2} \tag{5-41}$$

而能带结构项通过在绝热近似中导电电子对离子运动的响应来表示离子的间接相互作用

$$F^{bs}(q) = \frac{\varepsilon_0 q^2}{e^2}|w_0(q)|^2\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon(q)}{\varepsilon(q)} \tag{5-42}$$

·p. 307·

式中，$w_0(q)$为局域赝势的傅里叶变换而 $\varepsilon(q)$为导电电子平均密度的均匀电子气的介电常数。动力学矩阵通过介电常数明显依赖于晶体的原胞体积。在这个描述中，方程(5-2)中能量展开中的常数项也明显依赖于体积。由于这些体积依赖性，这些模型对所有长波声子没有正确的极限。在赝势中包含高次项可以改正这个缺点。这个模型也能在真实空间中用公式表示，结果是一个长程振荡的对势。平衡条件再一次显含体积依赖性，因此给出一个没有哥西关系约束的长程轴对称模型。利用这些模型，简单金属的声子色散能用很少几个(在某些情况只用2个)参数拟合。但这并不保证它们的物理意义。例如曾发现方程(5-40)的良好的二级拟合会被高次项破坏。对不同结构，相同的参数不需要是相称的(Heiroth 等，1986)。为了模拟离子芯的排斥表达式，方程(5-40)常被最近邻波恩-冯卡门参数所扩大。这样的模型也能用于过渡金属的声子的拟合。有大量的模型对形式因子即方程(5-42)，用简化的表达式加上短程波恩-冯卡门模型，例如 Krebs(1964)。就拟合质量而言，这些模型会是相当成功的。然而简化的计算牺牲了物理的严格。甚至更进一步简化处理，忽略所有 $\tau\neq 0$的项，这样一来破坏了声子的周期性条件。

5.2.3.5 刚性离子模型

在离子晶体的最简单近似中，离子并不极化，且带有点电荷 Ze，其中 e 是电子电荷。

由一个附加的排斥重迭能，离子间保持距离，例如 Born-Mayer 势 $V(R)=Ae^{-BR}$。力常数包含两个轴对称部分，一个为短程排斥势，另一个为长程库仑势

$$\Phi_{\alpha\beta}^{(c)mn}=Z_m Z_n\frac{4\pi e^2}{\varepsilon_0}\frac{\delta_{\alpha\beta}(X^{mn})^2-3X_\alpha^{mn}X_\beta^{mn}}{(X^{mn})^5} \tag{5-43}$$

由于 $\Phi^{(c)}$ 是长程的，方程(5-43)的傅里叶变换不是直接了当的。一个简洁的避开困难的技巧是 Ewald 方法，在那里傅里叶之和分解为两个快速收敛的和，分别地走遍真实空间和傅利叶空间中的有限区域。在教科书中可以找到更详细的内容。

由于离子带有不被导电电子屏蔽的电荷，离子的运动因此将导致电偶极矩 eZu（位移偶极子）。由于这些电偶极矩，在外电场和离子运动之间有一个强耦合，而离子运动能够用介电常数 $\varepsilon(\omega)$ 的频率关系来表示。离子运动和电极化率间的这种联系的结果是光学长波横向(TO)和纵向(LO)声子频率的 Lyddane-Sachs-Teller 关系

$$\omega_{LO}^2=\omega_{TO}^2\frac{\varepsilon(\omega=0)}{\varepsilon_\infty} \tag{5-44}$$

式中，$\varepsilon(\omega=0)$ 和 ε_∞ 分别为静态和高频介电常数。在这个简单形式中，对光学各向同性双原子晶体来说，这关系是正确的。Cochran 和 Cowley(1962)给出了任意结构的晶体的概括。

由于高频下离子不能跟上电场，$\varepsilon_\infty/\varepsilon_0$ 应该为1，然而对碱金属卤化物观察到的值在2到3之间。计及电子波函数的极化率可以改正这个缺点。

·p. 308·

5.2.3.6 壳式模型

解释电子极化率的最流行的方法是由 Dick 和 Overhauser(1958)以及 Cochran(1959)发展起来的壳式模型。在这个模型中离子是由带电荷 X 的非极化的芯与带电荷 Y 的壳所组成，而壳围绕着芯。用最简单的描述，除了库仑力常数 Φ^{cc} 以外，壳以谐和耦合常数 k_i 耦合于它们各自的芯 Φ^{cs}，且以最近邻力常数 (f_r,f_t) 彼此耦合 Φ^{ss}，这里 Φ 代表耦合常数矩阵(图5-5)。壳偏离芯的位移引起离子偶极矩。这个体系的势能可用矩阵记法形式地写成

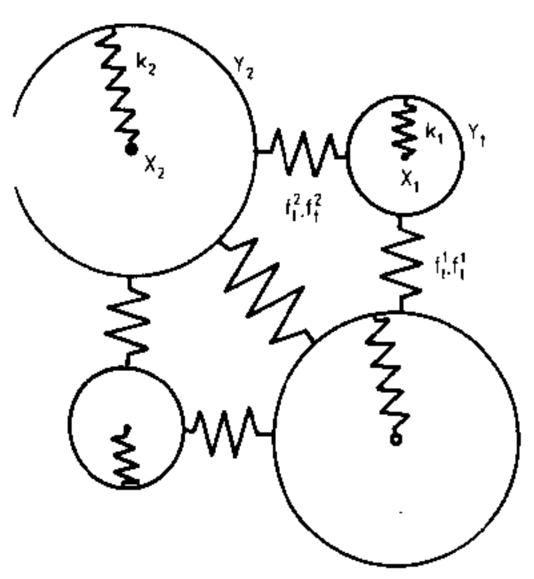


图5-5 离子晶体的简单壳式模型。离子用带电荷 X_i 的芯与带电荷 Y_i 的电子壳来代表，电子壳以耦合常数 k_i 与它们的芯耦合。壳与壳以轴对称力常数 f_r 和 f_t 彼此耦合

$$\Phi=\frac{1}{2}u\Phi^{cc}u+u\Phi^{cs}s+\frac{1}{2}s\Phi^{ss}s \tag{5-45}$$

其中 u 代表离子位移，而 s 代表壳的位移。在绝热近似中，壳位移随芯位移而作瞬时调整

$$0=u\Phi^{cs}+\Phi^{ss}s \tag{5-46}$$

我们得到绝热势能

$$\Phi_{\text{adiabatic}}=\frac{1}{2}u\{\Phi^{cc}-\Phi^{cs}(\Phi^{ss})^{-1}\Phi^{sc}\}u \tag{5-47}$$

这里壳壳相互作用以耦合矩阵的逆矩阵而出现，它已不再只是长程库仑力和短程排斥力之和了。即使没有库仑力，壳壳相互作用也传递长程有效芯芯相互作用。有限的壳芯与壳电荷 Y 耦合决定了光学介电常数 ϵ_∞，结果导致光学声子的较好的拟合。

为了改进特殊材料的拟合，使用了许多壳式模型的延伸。Schröder(1966)引入了壳的附加的"喘息"式的变形，Fischer 等(1972)引入了电四极的变形。为了描述 TaC 和相关化合物的色散曲线中的大的下降，Weber 等(1972)提出了两组价电子的双壳模型。

壳式模型对离子晶体来说是直觉的要求。它也常广泛地用于半导体，但在那里它的可应用性不是那么明显，而且拟合常需要很多参数。

5.2.3.7 键电荷模型

•p. 309•

在像 Si 那样的共价晶体，电荷积聚在原子间靠近键的中心处。在键电荷模型中用点离子和点键电荷模拟了这个电子分布。就像在壳式模型中那样，点键电荷用绝热近似从运动方程中消去，结果导致与方程(5-47)相似的表达式。在最初的模型中，键电荷被固定在键的中心(Phillips，1968；Martin，1969)。Weber(1974，1977)扩展了这个模型，允许键电荷绝热地运动。利用这个模型在金刚石结构半导体中的声子的拟合只需4到5个常数。特别是横向声学分支的平坦形状能被再现，这在价力模型中需要更多得多的参数。

5.2.4 基本原理方法

在以前讨论过的点阵动力学的唯象模型是计算在整个布里渊区中的声子色散的有效方法。然而拟合参数不一定有任何物理意义。同一个点阵常常用概念上不同的模型来描述，例如用价力模型，壳式模型或键电荷模型来描述半导体。再者唯象模型不需要从一种结构转移到另一种结构。为了察看不同材料和它们不同结构的点阵动力学的差别的起因，需从电子结构出发做从头开始的计算。由于典型的声子能量为10meV，而典型的电子能量为10eV，所以这样的计算往往需要可观的高精度的计算。在最近几年取得了很多进展，且现在通常能达到百分之几的精度。

有两种主要的方法：(i)直接方法，它直接计算由于原子位移引起的能量改变或力(冻结声子和力常数方法)，(ii)线性响应方法。近几年来，分子动力学方法取得重要性，特别是用来计算非谐性质和对无序体系中声子的计算。

5.2.4.1 冻结声子方法

根据以任意选择的小振幅振动的某些声子的位移图像去位移一个周期性点阵中的原子，可得到一个新的具有较大原胞的周期性点阵。原胞的大小依赖于声子的对称性。对主要对称方向上的声子且 $\boldsymbol{q}$ 值是倒易点阵矢量的低有理数能得到易处理原胞(超晶胞)。从位移后结构和平衡结构间的能量差可计算声子频率。这个方法既需要用同一种方法计算两者的能量，还需要高的精度。可适当处理的超晶胞的尺寸限制了被计算的声子的数目。这个方法的概念在二十多年前就有了，但在近十年来对大多数材料才有了可信的结果。例如，Si：Yin 和 Cohen(1982)；Ge：Kunc 和 Gomes Dacosta(1985)；GaAs：Kunc(1985)；GaP：Rodriguez 和 Kunc(1988)；简单金属：Lam 和 Cohen(1982)；过渡金属：Ho 等(1984)。计算

大多使用局域密度函数近似，而且芯电子用从头开始的赝势方法来消除。评论可见 Kunc 和 Martin(1983)以及 Kunc(1985)。

非谐效应可用改变位移振幅来研究。用相同的 q 值，比较不同位移图像的能量，可以得到本征矢量，它们已不是由对称性决定的了。

·p. 310·

为解释感应的宏观电场引起 Lyddane-Sachs-Teller 关系即方程(5-44)，必须修正极化晶体中长波纵向光学声子过程。在能量计算中所需的周期性边界条件意味着这个场消失了，它等价于附加了不变的退极化场。这个场可由基本原理计算，而它的效应可被扣除。长波声学声子可由原胞的均匀形变来计算。

5.2.4.2 力常数方法

为了将冻结声子方法从选定的单个声子扩展到整个分支，必须在计算中设法得到力常数。要做到这一点必须象冻结声子方法那样并利用 Helman-Feynman 理论将声子冻结住，从自洽电荷分布中得到力。这个方法的一个强有力的变体是由 Kunc 和 Martin(1982)提出的平面力常数方法，见 Kunc(1985)。在这个方法中点阵被分解为垂直于选定的 q 矢量的平面。在谐和点阵理论中这样的平面用平面力常数联系起来，而平面力常数量传统的原子间力常数的线性组合。用刚性地彼此位移平面，由 Helman-Feynman 理论可计算出横向的和纵向的面间力常数，由此计算出声子分支的频率 $\omega_j(q)$。对长波光学模式，为了宏观场这种计算再一次需作修正。

5.2.4.3 线性响应方法

在线性响应方法中将由声子引起的原子的位移处理为平衡点阵的微扰，而用一个介电常数来说明电子分布的响应。电子能量的改变相当于一个附加的有效原子间势。在以前各小节中对简单金属在局域赝势方程(5-40)的近似中曾给出这种模型的最简单的形式。利用基本原理(非局域)赝势，很容易采用这个方法对简单金属做较严格的计算。在这些材料中一直到费米面的导电电子处于类似平面波的状态。介电常数矩阵 $\varepsilon(q)$ 有奇异点 $q=2k_F$，其中 k_F 是费米面处的波矢。在例如 Brovman 和 Kagan(1974)提出的金属的声子色散中，这些奇异点引起小的反常即 Kohn 反常。

这个简单的过程对不同于简单 S/P 束缚金属的材料将失效，例如如果电子 d 带起作用的话。介电常数 ε 不再仅仅依赖于 q，而是成为一个矩阵 $\varepsilon(q,q')$。然而在严格的理论中方程(5-42)和它的等价式需要 $\varepsilon(q,q')$ 的逆矩阵，而这没有附加的近似是做不到的(Devreese 等，1985)。

采取真实空间技术能克服 q 空间表象中的这些困难。Varma 和 Weber(1977)对过渡金属和它们的化合物提出了紧束缚方法(Weber，1984)。这个方法利用了随位移的芯而运动的紧束缚轨道；它提供了在这些物质中声子反常起因的直觉理解。Wang 和 Overhauser(1987)以及 Rakel 等(1988)为了计算许多金属中的声子色散，将金属中电荷密度分解为原子电荷密度。

·p. 311·

5.2.4.4　分子动力学模拟

分子动力学需要对某些给定的原子间势根据牛顿运动方程来研究原子的运动。为了确定在高温下的非谐性质，这种模拟已被使用多年，例如 Dickey 和 Paskin(1969)。Car-Parinello(1985)方法的出现使分子动力学成为从头开始的方法，例如 Buda 等(1989)在那里电子和原子组态是同时计算的。Willaime 和 Massobrio(1991)用4个可调参数拟合一个原子间势以适合 Zr 的紧束缚计算，然后从低温 h.c.p.相的实验数值计算参数。这个势后来被用于高温 b.c.c.相。他们发现在那个相中横向(T_1)N 点声子在谐和近似中是不稳定的，只在用了非谐效应才稳定。这个声子对 h.c.p.－b.c.c.马氏体相变来说是重要的，它在实验上表明有一个大的非谐效应，甚至扩展到零频率。当然，将来会有大量增长的分子动力学应用，既为非谐效应，也为无序体系。

5.3　理想谐和晶体的性质

5.3.1　频谱及相关性质

在谐和近似中，简正模式即声子是独立的。总的波函数是各个简正模式波函数的乘积，而总的能量和热力学函数是各个简正模式的贡献的和。这些和可表示为对频谱 $g(w)$ 所作的平均值，即 $g(w)\mathrm{d}w$ 是位于区间$[w,w+\mathrm{d}w]$中本征频率所占的分数

$$g(\omega)=\frac{1}{3N}\sum_{q,j}\delta(\omega-\omega_j(\boldsymbol{q}))=\frac{V_c}{(2\pi)^3}\frac{1}{3s}\sum_{j=1}^{3s}\int d^3\boldsymbol{q}\delta(\omega-\omega_j(\boldsymbol{q}))\tag{5-48}$$

并且

$$\int_0^\infty \mathrm{d}\omega g(\omega)=1\tag{5-49}$$

图5-6和5-7表示 Cu 和 NaCl 的频谱，它们分别对应于图5-2和5-3所示的色散曲线。在低频频谱随 ω^2 增加，这是长波声学波模式的线性色散公式(5-35)的直接结果。作为典型的 f.c.c.结构

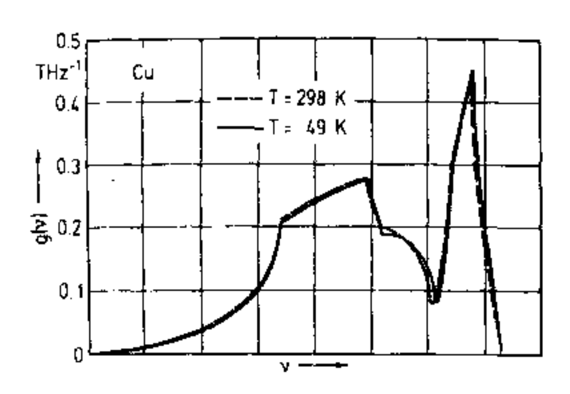


图5-6　Cu 在 $T=49$K 及298K 时的频谱。谱是用六分之一近邻轴对称玻恩-冯卡门拟合计算出来的，就如图5-2中所用的方法(Schober 和 Dederichs，1981)

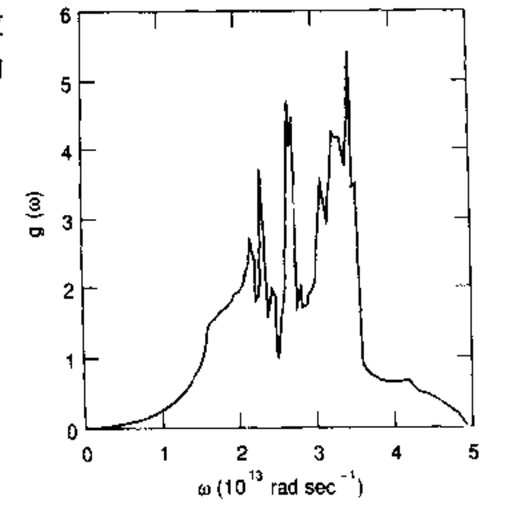


图5-7　NaCl 在 $T=80$K 时的频谱。由图5-3的壳式模型拟合而得(Raunio 和 Rolandson，1970)

的金属 Cu 的频谱有两个极大值：一个来自于短波横波声子，而另一个则来自于纵波声子。必须记住对于一个已给定大小的 $\boldsymbol{q}$ 来说，其声子数是随 q^2 而增加的。NaCl 的频谱也分离为两部分，它们主要分别地来源于声学波和光学波模式。在特殊的晶体中由于这些模式间的重叠使频谱的分离不完全，正如 NaBr 和 NaI 的例子所示的那样。频谱有若干个奇点(范霍夫奇点)，在这些点导数 $dg(\omega)/d\omega$ 不连续。它们来源于色散曲线的极值点[$\nabla_q\omega(\boldsymbol{q})=0$]，由于有周期性，这些极值点总是存在的。在色散曲线的某一极大值附近，例如说 ω_m，其对频谱的单个贡献可表述为

$$g_m(\omega)\sim\begin{cases}(\omega_m-\omega)^{1/2} & \text{当 } \omega<\omega_m\\ 0 & \text{当 } \omega>\omega_m\end{cases} \tag{5-50}$$

在一维和二维点阵中，不仅是导数而且频谱本身也是不连续的或发散的。

·p. 312·

频谱的数值计算需要在整个布里渊区积分，或者利用对称性在不可约部分积分。直接了当的采样方法需要大量的 $\boldsymbol{q}$ 点。Gilat 和 Raubenheimer(1966)给出了一个改进的方法。在这个方法中，频率 $\omega_j(\boldsymbol{q})$和它们的梯度$\nabla_q\omega_j(\boldsymbol{q})$只在少量的点上计算，而 $\omega_j(\boldsymbol{q})$与 q 的关系是由线性外推法得到的。在另一种常用的方法中，整个体积用四面体填充，这些四面体中的频率数用线性内插法来估计(Jepsen 和 Anderson，1971；Lehman 和 Taut，1972)。为了正确地关联于各声子分支，对简并点附近作了处理。

热力学函数可以由下列配分函数推得：

$$Z=\mathrm{tr}\{e^{-\beta\mathscr{H}}\} \tag{5-51}$$

这里 tr 表示取迹，$\mathscr{H}$ 是哈密顿量，且 $\beta=1/(k_BT)$，k_B 是玻尔兹曼常量，T 是绝对温度。在谐和近似中可以分别由每个模式计算得到迹，最后由占有数的和的乘积得到

$$Z=\prod_{q,j}\frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\beta\hbar\,\omega_j(\boldsymbol{q})\right]}{1-\exp[-\beta\hbar\,\omega_j(\boldsymbol{q})]} \tag{5-52}$$

每个原子的亥姆霍兹自由能为(N 是原子数)

$$\begin{aligned}F&=-\frac{1}{N}k_BT\ln Z\\&=\frac{1}{N}k_BT\sum_{qj}\ln\{2\sinh[\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})/(2k_BT)]\}\\&=3k_BT\int d\omega\ln\{2\sinh[\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})/(2k_BT)]\}g(\omega)\end{aligned} \tag{5-53}$$

·p. 313·

由此整个晶体中每个原子的内能 E，定容比热 Cv 和振动熵 S 可以由标准的热力学关系计算得

$$E=F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=3\frac{\hbar}{2}\int d\omega\coth[\hbar\omega/(2k_BT)]\omega g(\omega) \tag{5-54}$$

$$C_v=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V=3k_B\int d\omega\left(\frac{\hbar\,\omega}{2k_BT}\right)^2\cdot\{\sinh^2[\hbar\omega/(2k_BT)]\}^{-1}g(\omega) \tag{5-55}$$

$$S^H=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$=3k_B\int d\omega\left\{\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\coth[\hbar\omega/(2k_BT)]-\ln\{2\sinh[\hbar\omega/(2k_BT)]\}\right\}g(\omega) \qquad (5\text{-}56)$$

以上这些表示式严格地只限于谐和近似。如果声子频率与温度有关，就象在准谐和近似中那样，频谱 $g(\omega)$ 变为与温度有关的 $g(\omega,T)$，公式(5-54)到(5-56)中必须再增加一个附加项 $\partial g(\omega,T)/\partial T$（见5.4节）。在谐和近似中 C_p 和 C_v 是相等的，这是因为没有点阵膨胀。

图5-8表示了 Cu 的比热的振动部分，低于 200K 温度，谐和理论与实验符合得很好；在较高温度非谐相关变得重要了。表5-1给出了热力学函数的高温与低温极限。比热和熵在低温遵循 T^3 定律。在一维和二维中相应的关系将分别为 $C_v\sim T$ 和 $C_v\sim T^2$。这个 T^3 关系对有序晶体来说是典型的，在非晶态固体中发现有正比于 T 的主项，这来源于隧道中心，在金属中有一个附加项 $C_e\sim T$，它来源于电子系统的比热。在高温谐和近似比热变为常数，近似地为每个原子 $3k_B$。实际观察到的比热有所增加是由于随着温度升高造成声子的软化，并可用准谐和近似来解释.

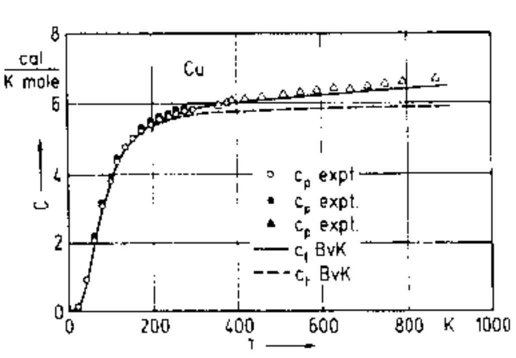


图5-8　Cu 的点阵比热，虚线表示谐和近似的比热，实线表示准谐和近似的比热，符号表示不同作者的量热实验结果(Miller 和 Brockhouse, 1971)

表5-1　在谐和近似中每个原子热力学函数的低温与高温极限

（常数 Θ_D 是零度时的德拜温度）

函数	$T\to 0$	$T\to\infty$
F	$3\left[\int\frac{1}{2}\hbar\omega g(\omega)d\omega-\frac{\pi^4}{15}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3k_BT\right]$	$3k_BT\int\ln(\beta\hbar\omega)g(\omega)d\omega$
E	$3\left[\int\frac{1}{2}\hbar\omega g(\omega)d\omega+\frac{\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3k_BT\right]$	$3k_BT$
C_v	$3\frac{4\pi^4}{5}k_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$	$3k_B$
S	$3\frac{4\pi^4}{15}k_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$	$3k_B-3k_B\int\ln(\beta\hbar\omega)g(\omega)d\omega$

·p. 314·

利用一个简化的谱形即德拜谱可得到非常接近的低温行为。在低温晶体的热力学是由低频声子支配的。另一方面由于小 $\boldsymbol{q}$ 的线性色散，低频谱总是正比于 ω^2。在德拜近似中对直至截止频率都假设一个纯粹的 $g(\omega)$ 的平方形式，而截止频率是由归一化条件、方程(5-49)所确定的

$$g_D(\omega)=\begin{cases}\frac{3}{\omega_D^3}\omega^2 & \omega\leqslant\omega_D\\ 0 & \omega>\omega_D\end{cases} \qquad (5\text{-}57)$$

德拜频率 ω_D 常借助德拜温度 Θ_D 来表示，满足

$$k_B\Theta_D = \hbar\omega_D \tag{5-58}$$

德拜近似实质是一个低温近似，$q_D(\omega)$中唯一的参数即德拜频率应由真实谱$g(\omega)$的低温部分或等价地从声速来确定。然而常常用德拜谱作为描述点阵的某个物理性质的简单参考系，最多的是用来描述比热。参数ω_D是按下列条件确定的，即德拜谱应给出与真实谱得出的同样的比热数值。由于比热是与温度有关的，因此将有一个与温度有关的德拜频率$\omega_D(T)$和德拜温度$\Theta_D(T)$。在低温$\omega_D(T)$将真实代表实际的$g(\omega)$，而当温度升高时，$\omega_D(T)$是谱的一个较为复杂的函数，它将相当强烈的依赖于拟合量，例如C_v。

对德拜谱可将谱和比热的表达式写成

$$C_v(T) = 9Nk_B\left(\frac{T}{\Theta_D(T)}\right)^3\int_0^{\Theta_D(T)/T} dx\,\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2} \tag{5-59}$$

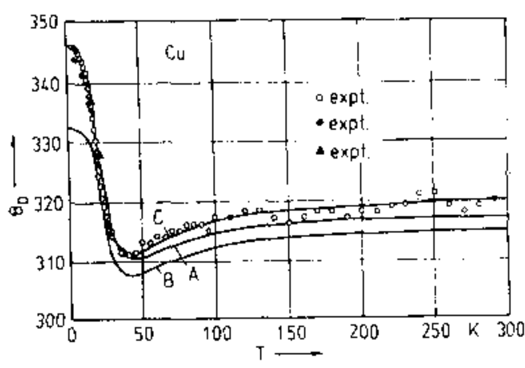


图5-9　由声子谱计算所得Cu的量热德拜温度与实验值的比较。曲线A和B是49K和298K的谱(图5-6)，而曲线C代表80K的普遍的玻恩-冯卡门模型(Nilsson和Rolandson，1973)

将这比热结果等同于从实际谱计算出的比热或实际测量的比热，就可确定量热德拜温度$\Theta_D(T)$。图5-9表明了实验测定的Cu的德拜温度与从三个不同的玻恩-冯卡门模型计算所得德拜温度的比较。德拜温度随温度有10%的偏差，在很高频率部分的谱有更大的偏差。

如果将单个原子作振动，而将其余点阵固定在它们的平衡位置作计算，就可得到另一种近似。对每一个原子，可得3个频率，称为爱因斯坦频率。如果对所有这些原子的爱因斯坦频率取平均值，就可得点阵的爱因斯坦频率ω_E。

·p. 315·

在立方Bravais点阵中原子爱因斯坦频率是等同的，都等于ω_E。一般地它们是真实空间动力学矩阵$D_{\alpha\beta}^{l_1l_2}$当$l_1=l_2$时的"自相互作用"部分的本征值。平均爱因斯坦频率ω_E是由总动力学矩阵的迹所确定的，由于在幺正变换下迹的不变性，ω_E可用谱表示为

$$\omega_E^2 = \frac{1}{3N}\mathrm{tr}\mathbf{D} = \int\omega^2g(\omega)d\omega \tag{5-60}$$

在爱因斯坦近似中，声子谱的连续性用爱因斯坦频率来取代

$$g_E(\omega) = \delta(\omega-\omega_E) \tag{5-61}$$

这个很简单的模型可用来估计温度在$T\geqslant\Theta_E=\hbar\omega_E/k_B$时的点阵性质，但当$T\to0$时将失效。

实验数据常能用来计算谱的矩$\langle\omega^n\rangle$。由于实际的矩覆盖许多量级的矩，所以将矩联系于德拜谱是方便的，因而定义"德拜截止频率"ω_n

$$\langle\omega^n\rangle = \int\omega^ng(\omega)d\omega = \int^{\omega_n}\omega^n\frac{3\omega^2}{\omega_n^3}d\omega \tag{5-62}$$

于是德拜截止频率为

$$\omega_n = \left[\frac{n+3}{3}\langle\omega^n\rangle\right]^{1/n}\quad n\neq0, n>-3 \tag{5-63}$$

由此立即可见 $\omega_2=\sqrt{\frac{5}{3}}\omega_E$。对 $n=-3$的截止频率可令方程(5-62)中的发散部分相等来求得，因此等同于上述定义的德拜频率

$$\omega_{-3}=\omega_D \tag{5-64}$$

当 $n=0$时，方程(5-62)变为无定义，ω_0则可由 $n\to 0$的极限来定义

$$\omega_0=\exp\left[\frac{1}{3}+\int_0^\infty \ln(\omega)g(\omega)d\omega\right] \tag{5-65}$$

在图5-10中对由谱确定的截止频率与量热实验得到的数据进行比较。

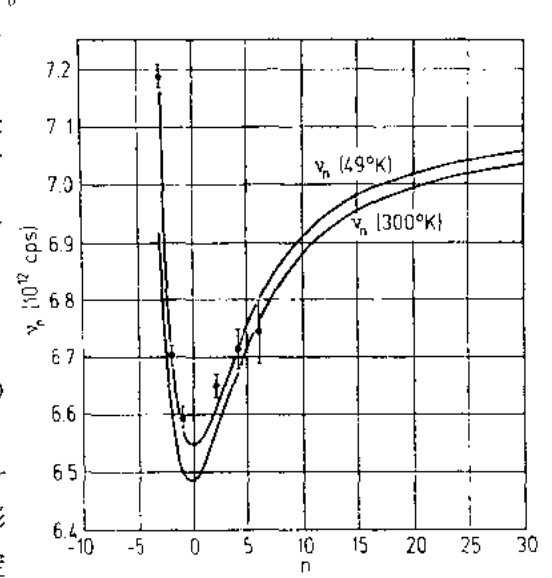


图5-10　由图5-6的频谱所得的Cu的德拜截止频率 $\nu_n=\omega_n/(2\pi)$，与量热实验所得数据的比较

常常感兴趣的不是晶体的平均谱，而是部分谱，例如在方向 α 上原子 l 的振动。这可用动力学矩阵的本征矢量，方程(5-12)定义为

$$g_\alpha^l(\omega)=\sum_j (e^j)_\alpha^l(e^j)_\alpha^l\delta(\omega-\omega_j) \tag{5-66}$$

•p. 316•

也被称为在方向 α 上原子 l 的局域谱。每一个模式以它的振幅在原子 l 方向 α 上的投影加以权重。当所有的 $g_\alpha^l(\omega)$都相等时，这个定义等同于平均谱方程(5-48)。这些局域谱可用来计算与温度有关的一个原子的均方位移

$$\langle(u_\alpha^l)^2\rangle=\int\frac{\hbar}{2M^l}\frac{1}{\omega}\coth\frac{1}{2}\beta\hbar\omega g_\alpha^l(\omega)d\omega \tag{5-67}$$

这是在下一小节中将讨论的等时位移相关函数的最简形式。将方程(5-67)展开，在低温时可得

$$\langle(u_\alpha^l)^2\rangle=2\frac{\hbar}{M^l}\int\frac{1}{\omega}g_\alpha^l(\omega)d\omega+O(T^2) \tag{5-68}$$

而在高温时可得

$$\langle(u_\alpha^l)^2\rangle=\frac{k_BT}{M^l}\int\frac{1}{\omega^2}g_\alpha^l(\omega)d\omega+O\left(\frac{1}{T}\right) \tag{5-69}$$

在低温均方位移有一个由零点运动决定的常数值。在高温它随温度线性增加，它的大小由局域谱 ω^{-2}矩给定。我们将看到这是静态位移格林函数。在图5-11中给出了谐和近似中Cu的均方位移。同时也给出了在高温时由声子软化引起的偏差。

原子的均方位移决定了散射实验中观察到的德拜-瓦勒因子。

5.3.2　格林函数和相关函数

尽管知道了频谱是足够去计算热力学函数的，但为计算点阵对某个微扰的响应，例如中子或X射线的散射，则仍需更多的信息。这个点阵的响应最容易用两个时间格林函数或等价的用两个时间相关函数来表示。详细推导可见 Leibfried 和 Breuer(1978)，我们在

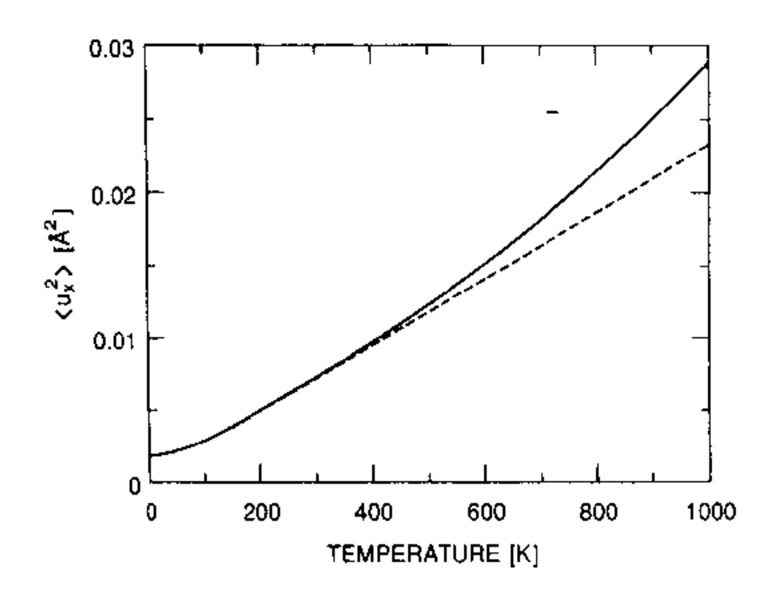


图5-11 Cu 中原子的均方位移(虚线代表谐和近似值;实线代表准谐和近似值)

这里主要参照 Dederichs 和 Zeller(1980)。我们将外部微扰写成作用在原子上的力 $\boldsymbol{F}^{l}$,在这个微扰的影响下运动方程(5-3)是以谐和近似的形式

$$M^{l_1}\ddot{u}^{l_1}_{\alpha_1} + \sum_{l_2\alpha_2}\Phi^{l_1l_2}_{\alpha_1\alpha_2}u^{l_2}_{\alpha_2} = F^{l_1}_{\alpha_1}(t) \tag{5-70a}$$

或用矩阵记法

·p. 317·

$$\mathbf{M}\ddot{\boldsymbol{u}} + \boldsymbol{\Phi}\boldsymbol{u} = \boldsymbol{F}(t) \tag{5-70b}$$

这个运动方程的部分解可借助格林函数 $G^{l_1l_2}_{\alpha_1\alpha_2}(t)$来表示

$$u^{l_1}_{\alpha_1}(t) = \sum_{l_2\alpha_2}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t' G^{l_1l_2}_{\alpha_1\alpha_2}(t-t')F^{l_2}_{\alpha_2}(t') \tag{5-71}$$

其中推迟格林函数是对一个 δ 力的响应

$$M^{l_1}\ddot{G}^{l_1l_2}_{\alpha_1\alpha_2}(t) + \sum_{l_3\alpha_3}\Phi^{l_1l_3}_{\alpha_1\alpha_3}G^{l_3l_2}_{\alpha_3\alpha_2}(t) = \delta_{\alpha_1\alpha_2}\delta_{l_1l_2}\delta(t) \tag{5-72a}$$

或

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{G}}(t) + \boldsymbol{\Phi}\mathbf{G}(t) = 1\delta(t) \tag{5-72b}$$

同时在 $t<0$时,推迟条件为 $\mathbf{G}(t)=0$。这个条件保证了在时间 t 的位移与时间 t 以后的力无关。对时间作傅里叶变换,方程(5-11)可写为

$$\mathbf{G}(\omega) = \frac{1}{\boldsymbol{\Phi} - \mathbf{M}(\omega - i\eta)^2}, \eta \to 0 \tag{5-73}$$

无穷小量 η 保证了推迟。我们是如此选择 $\mathbf{G}$ 的符号的,以使静态格林函数 $\mathbf{G}(\omega=0)$是正的。在量子理论中常常在 $\mathbf{G}$ 的定义中使用相反的符号。格林函数 $\mathbf{G}(\omega)$是 $\boldsymbol{\Phi}-\mathbf{M}\omega^2$的逆矩阵。在真实空间求逆仅对有限体系才行。它总可以用动力学矩阵即方程(5-12)的本征值和本征函数表示为

$$G^{l_1l_2}_{\alpha_1\alpha_2}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{M^{l_1}M^{l_2}}}\sum_j \frac{(e^j)^{l_1}_{\alpha_1}(e^j)^{l_2}_{\alpha_2}}{\omega_j^2 - (\omega + i\eta)^2} \tag{5-74}$$

常常将本征模式 j 的格林函数表为

$$G_j(\omega)=\frac{1}{M_j[\omega_j^2-(\omega+i\eta)^2]} \tag{5-75}$$

式中，M_j 是平均的原子质量，而格林函数表示为所有的 $G_j(\omega)$ 乘以它们的本征矢量的适当元之和。撇开因子不管 $G_j(\omega)$ 是在 $T=0$ 时声子的传播函数，它被用在例如非谐效应理论中。理想晶体的本征矢量是由傅里叶项和极化矢量所决定的，即方程(5-27)，将$(\boldsymbol{q}j)$替换 j。利用标准关系

$$\frac{1}{x-i\eta}=\frac{x}{x^2+\eta^2}+i\frac{\eta}{x^2+\eta^2}=\mathbf{P}\left(\frac{1}{x}\right)+i\pi\delta(x)$$

格林函数可分解为实数部分和虚数部分，它们用 Kramers-Kronig 关系相联系

$$\mathrm{Re}\{\mathbf{G}(\omega)\}=\frac{1}{\pi}\int_0^{\infty}\mathrm{d}\omega'\ \frac{1}{\omega'^2-\omega^2}\mathrm{Im}\{\mathbf{G}(\omega')\} \tag{5-76}$$

这样就将计算 $\mathbf{G}$ 的任务简化为计算虚数部分

$$\mathrm{Im}\{G^{l_1l_2}_{\alpha_1\alpha_2}(\omega)\}=\mathrm{sgn}(\omega)\frac{1}{\sqrt{M^{l_1}M^{l_2}}}\pi\cdot\sum_j(e^j)^{l_1}_{\alpha_1}(e^j)^{l_2}_{\alpha_2}\delta(\omega^2-\omega_j^2) \tag{5-77}$$

撇开因子，对角线元是局域谱即方程(5-66)。$\mathbf{G}$ 的实部和虚部的物理意义可通过对一个点力计算方程(5-70)来理解。因此实部描写了与力同位相的位移，而虚部描写了延迟$\frac{\pi}{2}$位相的位移。后者联系于在点阵中的能量耗散。对一个给定频率，谱密度愈大，因而 $\mathrm{Im}\{\mathbf{G}(\omega)\}$ 也愈大，则耗散在点阵中的能量愈多。

•p. 318•

格林函数可用来表示时间相关函数。我们用位移算符取代经典的位移。在海森堡图像中，它们服从与经典坐标同样的方程，所以一样的应用于时间相关函数

$$\langle u^l_\alpha(t)u^l_\beta(0)\rangle_{\mathrm{av}}=\frac{\mathrm{tr}\{e^{-\beta\mathscr{H}}u^{l_1}_{\alpha_1}(t)u^{l_2}_{\alpha_2}(0)\}}{\mathrm{tr}\{e^{-\beta\mathscr{H}}\}} \tag{5-78}$$

其哈密顿算符由方程(5-17)和(5-20)给出，而尖括号$\langle\rangle_{\mathrm{av}}$代表热平均。经过以前定义过的产生和湮没算符的简单运算，可得相关函数

$$\begin{aligned}\langle u^{l_1}_{\alpha_1}(t)u^{l_2}_{\alpha_2}(0)\rangle_{\mathrm{av}}&=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\\&\cdot e^{i\omega t}2\hbar\ [n(\omega)+1]\mathrm{Im}\{G^{l_1l_2}_{\alpha_1\alpha_2}(\omega)\}\\&=\frac{\hbar}{\pi}\int_0^{\infty}\mathrm{d}\omega\{2[n(\omega)+1]\cos\omega t\\&-\mathrm{i}\sin\omega t\}\mathrm{Im}\{G^{l_1l_2}_{\alpha_1\alpha_2}(\omega)\}\end{aligned} \tag{5-79}$$

并有相似的玻色因子

$$n(\omega)=(e^{\beta\hbar\omega}-1)^{-1} \tag{5-80}$$

动量相关函数表示为

$$\langle p^{l_1}_{\alpha_1}(t)p^{l_2}_{\alpha_2}(0)\rangle_{\mathrm{av}}=\frac{\hbar}{\pi}\int_0^{\infty}\mathrm{d}\omega\{[2n(\omega)+1]\cos\omega t-\mathrm{i}\sin\omega t\}M^{l_1}M^{l_2}\omega^2\mathrm{Im}\{G^{l_1l_2}_{\alpha_1\alpha_2}(\omega)\} \tag{5-81}$$

5.3.3 长波极限

在长波极限 $\boldsymbol{q}\to 0$ 中，在同一亚点阵中原子的位移在空间中变化得很慢。在这个极限下，同相位运动的声学声子变为声波，通常用弹性连续统的微分方程组来定义，以代替点阵动力学的差分方程组。另一方面，在光学模式中不同亚点阵中的原子彼此反相振动；在一个原胞中即原子尺度下有一个大的位移变化。必须考虑这些晶胞内的自由度，并且连续统理论只能处理晶胞间的原子。如果晶体是离子晶体，则长波极限不仅决定于短程力常数 Φ，也决定于离子电荷和通过 Lyddane-Sachs-Teller 关系引入的电极化率。没有反演对称的离子晶体通常是压电的，所导出的公式可见教科书，例如 Maradudin 等(1971)。

我们将在这里限制在没有电荷时的声波。即便在这种情况下，声速或等价地弹性常数的推导会是很冗长的，因为它必须消去原胞的内部自由度。在原胞中原子的相对运动能激烈地影响声速。我们在这里将限制在没有电极化的布喇菲点阵的最简单情况。

·p. 319·

在这种情况下我们可以将 $u_\alpha^m(t)=u_\alpha(r=X^m,t)$ 处理为一个光滑连续的 X 的可微函数。加之，我们必须假设驱动力 $\boldsymbol{F}$ 在时空中变化缓慢。我们将运动方程(5-3)展开为 $X^n-X^m=X^{n-m}=X^h$ 的幂级数，并只保留最低的非零项。由于平移不变性和反演对称性 $X^m=-X^{-m}$，头两项消失了，用 $\rho=M/V_c$ 后运动方程变为

$$
\begin{aligned}
\rho\ddot{u}_\alpha(\boldsymbol{r},t) &= -\frac{1}{2V_c}\sum_{h,\beta\gamma\delta}\Phi_{\alpha\beta}^{h}X_\gamma^h X_\delta^h\partial_\gamma\partial_\delta u_\beta(\boldsymbol{r},\mathrm{t})+\frac{1}{V_c}F_\alpha(\boldsymbol{r},t) \\
&= \sum_{\beta,\gamma,\delta}C_{\alpha\beta,\gamma\delta}\partial_\gamma\partial_\delta u_\beta(\boldsymbol{r},t)+\frac{1}{V_c}F_\alpha(\boldsymbol{r},t)
\end{aligned}
\tag{5-82}
$$

式中，$\mathbf{C}$ 是黄昆张量，它在交换 α 和 β 或 γ 和 δ 后不变。为了将黄昆张量转换为弹性常数 $C_{\alpha\beta,\gamma\delta}$，也需要$(\alpha\beta)$和$(\gamma\delta)$交换后的不变性，即 $C_{\alpha\beta,\gamma\delta}=C_{\gamma\delta,\alpha\beta}$。对一般的耦合常数，这是对力常数的附加的约束(黄昆条件)。在立方晶体中这个条件是自动满足的。黄昆张量是以线性关系

$$
C_{\alpha\gamma,\beta\delta}=\boldsymbol{C}_{\alpha\beta,\gamma\delta}+\boldsymbol{C}_{\gamma\beta,\alpha\delta}-\boldsymbol{C}_{\gamma\alpha,\beta\delta} \tag{5-83}
$$

而与弹性常数相联系的。对立方晶体，有简单表达式(利用指标对的习惯记法，例如11→1)

$$
c_{11}=\mathbf{c}_{11},\quad c_{12}=2\mathbf{c}_{44}-\mathbf{c}_{12},\quad c_{44}=c_{12} \tag{5-84}
$$

利用这些关系，方程(5-82)可写成在连续统弹性力学中已知的形式

$$
\rho\ddot{u}_\alpha(\boldsymbol{r},t)=\sum_{\beta,\gamma,\delta}C_{\alpha\beta,\gamma\delta}\partial_\beta\partial_\delta u_\alpha(\boldsymbol{r},t)+\frac{1}{V_c}F_\alpha(\boldsymbol{r},t) \tag{5-85}
$$

一个完全等价的推导是通过对长波展开运动方程的空间傅里叶变换[$\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}X^m)=1+\mathrm{i}(\boldsymbol{q}X^m)+\cdots$]。这要求波长 $2\pi/q$ 要比耦合范围大得多。在极限下动力学矩阵变为：

$$
D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q})=\frac{1}{\rho}\sum_{\gamma\delta}C_{\alpha\gamma,\beta\delta}q_\gamma q_\delta \tag{5-86}
$$

而频率为

$$
\omega_j(\boldsymbol{q})=c_j(\boldsymbol{q}/q)q \tag{5-87}
$$

式中，$c_j(\boldsymbol{q}/q)$是在方向 $\boldsymbol{q}$ 极化 j 的声速(相速度)。仅对六角晶体才能解析地计算任意方向的声速。对立方晶体在对称方向或各向同性条件下能计算声速(Leibfried 和 Breuer,

1978)。在各向同性情况下对每个 $\boldsymbol{q}$ 有一个声速 $c_l=\sqrt{c_{11}/\rho}$,的纵向模式和两个声速 $c_t=\sqrt{c_{44}/\rho}$的横向模式,与方向无关,且满足各向同性条件 $c_{11}-c_{12}=2c_{44}$。

应该说明一下涉及力常数模型的两个重要点。首先一点是 Cauchy 关系,它将独立的弹性常数数目在一般情况下由21减为15,或在立方晶体中由3减为2($c_{12}=c_{44}$)。维持这个条件必须(i)每个原子是一个反演中心,这一般在 Bravais 点阵中总是满足的,(ii)原子的相互作用仅是中心力。Cauchy 关系因而是无限点阵平衡条件的结果。在卤化物中哥西关系满足,仅差百分之几,例如在 NaCl 中,$c_{12}/c_{44}=0.98$,但在金属中,例如 Cu 中将严重地失效,$c_{12}/c_{44}=1.62$。

第二点是势明显依赖于原胞体积;例如在金属中由微扰理论导出的对势(见5.2.3节),其中明显引入平均导电电子密度。对这些相互作用模型,平衡条件弄混了微扰展开的级数。反过来,这意味了涉及到点阵压缩的声子的长波极限变为不准确(Brovman 和 Kagan,1970;Pethick,1970)。为了修正到2级,需要4级微扰理论,它将破坏模型的简单性。为了得到压缩模量,必须计算能量的体积导数,而不是长波极限。

·p. 320·

5.4 非谐性

当低温下振动振幅很小时,在前几节讨论过的谐和近似给出了大多数固体振动性质的满意的描述。但忽略了方程(5-2)中非谐项有许多后果。值得注意的是没有了热膨胀,因而声子频率、力常数和弹性常数也与温度无关。加之在高温比热变为常数,而且定容比热与定压比热是相等的 $C_p^{\mathrm{ν}}=C_V^{\mathrm{ν}}$。声子作为谐和哈密顿量的本征态,在谐和近似中有无限长的寿命。它们的线宽为零,它们的平均自由程为无穷大,因而理想谐和晶体的热导率为无穷大。为了改正这些缺陷应计及非谐性。这可在不同的水平上进行。准谐和近似可以适宜地且相对容易地处理温度变化对声子频率的影响。这里声子的寿命仍是无限的。为了给出一个声子寿命的适当描述必须处理声子声子相互作用的影响。只要这些影响不太大,方程(5-2)的非谐项的微扰理论是足够的。对接近熔点的温度,微扰展开的收敛变得非常慢,因而一个自洽的声子描述是较适宜的。利用分子动力学或蒙特卡罗方法对模型物质进行数值计算可以克服解析困难。最后必须记住声子寿命不仅因理想无限点阵的非谐性而受限制,并且也因表面和缺陷散射,以及电子激发而受限制,而这些在绝热近似中是被忽略的,那里原子的相互作用是由一个有效原子间势给定的。这后者的影响即电子声子相互作用在金属以及半导体中是重要的。

5.4.1 准谐和近似

在谐和近似中,原子的平衡位置是由势能的最小值来定义的,因而与温度无关。在准谐和近似中,平衡位置是作为参数,它是由与温度有关的自由能的最小值所决定的。正如在谐和理论中那样,展开式限制在离开极小值位置的位移的二次项。自由能 F^{qh} 取与谐和近似同样的形式,位能 Φ_0 一振动自由能[方程(5-2)和(5-53)]

$$NF^{\mathrm{qh}}=\Phi_0(\boldsymbol{X}(T))+k_BT\sum_{\boldsymbol{q}j}\ln\{2\sinh[\hbar\omega_j(\boldsymbol{q},T)/(2k_BT)]\} \tag{5-88}$$

由于展开式不再是从势能的最小值展开，因此将有一个线性项 $\Phi^{(1)}$。但这个项将正比于热膨胀，而反过来热膨胀预计正比于方程(5-2)中的第一非谐修正 $\Phi^{(3)}$，因而这个项也被处理为非谐修正。

原子的位置借助于新的与温度有关的基矢定义，形式如方程(5-6)

$$X_{\mu}^{m}=\mathrm{m}_1 a_1(T)+m_2 a_2(T)+m_3 a_3(T)+\kappa^{\mu}(T) \tag{5-89}$$

或用相对于 $T=0$时它们值的热应变 $v_{\alpha\beta}^{\mathrm{th}}$来定义

$$X_{\mu}^{m}=\sum_{\beta}\left[\delta_{\alpha\beta}+v_{\alpha\beta}^{\mathrm{th}}(T)\right]X_{\beta}^{m}(T=0)+\kappa^{\mu}(T) \tag{5-90}$$

于是取自由能对基矢的导数，或等价地说，取自由能对热应变的导数可得到恒温 T 时的平衡位置。如果原胞中不止一个原子，它们的相对位置 $x^{\mu}(T)$不是由对称性决定的，则必须允许原胞中内部位置的弛豫，这由附加极小条件决定

$$\frac{\partial F^{\mathrm{qh}}}{\partial v_{\alpha\beta}^{\mathrm{th}}}=0=\frac{\partial\Phi_0}{\partial v_{\alpha\beta}^{\mathrm{th}}}+\sum_{qj}\frac{\partial\hbar\,\omega_j(\boldsymbol{q})}{\partial v_{\alpha\beta}^{\mathrm{th}}}\left[n(\omega_j(\boldsymbol{q}))+\frac{1}{2}\right] \tag{5-91}$$

式中，温度是通过玻色因子 $n(\omega)$即方程(5-80)引入的。势能对应变的导数可与谐和弹性常数即方程(5-83)相联系

$$\frac{\partial\Phi_0}{\partial v_{\alpha\beta}^{\mathrm{th}}}=NV\sum_{\gamma\delta}C_{\alpha\beta,\gamma\delta}v_{\gamma\delta}^{\mathrm{th}} \tag{5-92}$$

声子频率对应变的导数通常用(模式)格林艾森参数来表示

$$\gamma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},j)=-\frac{\partial\ln\omega_j(\boldsymbol{q})}{\partial v_{\alpha\beta}^{\mathrm{th}}} \tag{5-93}$$

热应变因而由下式给定：

$$v_{\alpha\beta}^{\mathrm{th}}=\delta_{\alpha\beta}\frac{\kappa}{3NV_c}\sum_{qj}\gamma(\boldsymbol{q},j)\,\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})\cdot\left[n(\omega_j(\boldsymbol{q}))+\frac{1}{2}\right] \tag{5-94}$$

式中，$\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})\left\{n(\omega_j(\boldsymbol{q}))+\frac{1}{2}\right\}$是模式$(\boldsymbol{q},j)$在温度 T 时的平均热能，且为了简单，我们限制于立方晶体的压缩系数 κ。可从方程(5-94)计算得热膨胀系数 $\alpha_{\alpha\beta}^{\mathrm{th}}=\partial v_{\alpha\beta}^{\mathrm{th}}/\partial T$。在高温它变为与温度无关，但正比于 $\sum_{qj}\gamma(\boldsymbol{q},j)$。点阵常数随温度线性增加，在低温膨胀系数趋于零，与能斯脱定理相符，但由于方程(5-88)中包含零点运动，而在方程(5-2)中不包含，故点阵常数略微不同于谐和点阵常数。为了确定模式格林爱森常数即方程(5-93)，需要测量或计算在不同温度时的声子色散。通常这两种数据都不存在。所以大多使用平均格林艾森常数 γ。一种定义可通过德拜温度即方程(5-58)，它可由比热随温度的变化而获得，

$$\gamma(\omega)=-\frac{\partial\ln\Theta_D}{\partial\ln V_c} \tag{5-95}$$

γ 的典型实验值在1和2之间。在这个近似下，膨胀系数正比于比热，因此应该随 $T\to0$而按 T^3趋于零。在许多物质中(例如冰，Si，Ge，ZnS)，这个正常行为被破坏，随着温度升高，点阵常数先在低温时下降，而后在较高温时升高。如果某些声子组有负的格林艾森常数，而另一些组有正的格林艾森常数，那么这样的行为便会发生。例如在 Si 中，在 X 点的横向声学声子有 $\gamma=-1.4$，而相应的光学声子有 $\gamma=+0.9$(Weinstein 和 Piermarini，1975)。

·p. 322·

在低温膨胀系数由低频模式决定，而低位分支的负γ值占主导。另一方面在较高温膨胀系数正比于对所有模式格林爱森系数取和，它总是正的。在简单点阵中，用一个平均格林爱森常数来描述声子软化是相当成功的。作为一个例子，图5-12表示了在温度范围从49K到1336K即熔点下20K时测量的Cu的色散曲线。在整个温度范围，纵向频率软化约10%而横向频率软化约15%。这个光滑的变化也反应在如图5-13中所示的相应的频谱移位中。即使在简单结构中，其行为并不总是简单的。例如在Zr的高温相中(b.c.c.结构β-Zr)有两组声子。就如正常金属预期的一样，多数声子随温度增加而软化。然而在布里渊区的某个区域中，其声子表现有相反的行为；它们在很大程度上硬化。在图5-14中，这个效应显示了谱的低频峰向较高频率移位。在700K温度范围内，某些声子频率增加约50%。这个相反的温度行为，是与Zr在1138K的h.c.p.→b.c.c.马氏体相变有关的，且是一个相变与声子非谐性之间联系的一个例子。上面提及的在Si的X点横向声学声子的负的γ值，是与压力诱导相变有关的(Soma，1978)。

·p. 323·

在准谐和近似中，振动熵有谐和形式即方程(5-56)中用准谐和频率代换谐和频率(Werthamer，1969；Hui和Allen，1975)。用求导可得定压比热

$$C_p(T) = 3k_B\int d\omega \times \left\{\left[\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)^{2}\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)\right]^{-1}\right\} \times g(\omega)\left[1 - \frac{\partial\ln\omega(T)}{\partial\ln T}\right] \quad (5\text{-}96)$$

在用谱随温度改变修正后的谐和部分之上，又附加了一个非谐修正项$\partial\ln\omega(T)/\partial\ln T$。由于声子的普遍的软化，谱的高温极限超出了杜隆-珀蒂值$3k_B$见图5-8。为了估计这个影响，

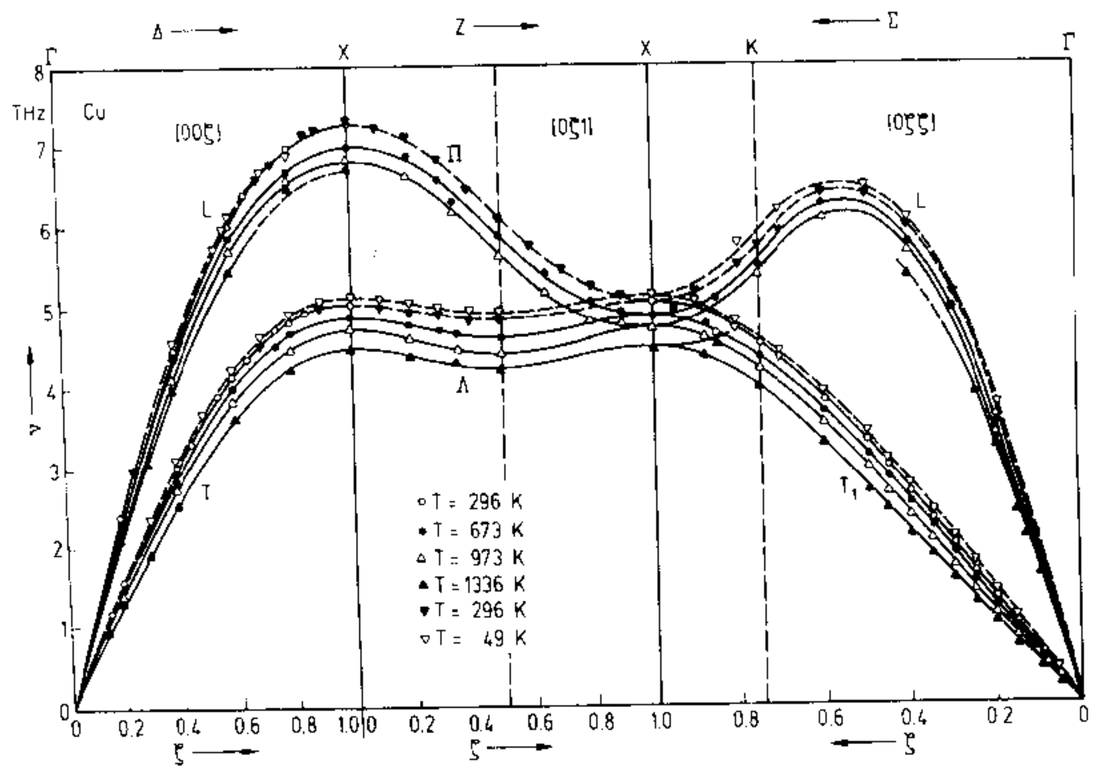


图5-12 Cu中声子色散的温度关系。连线只为了看得清楚(Larose and Brockhouse，1976)

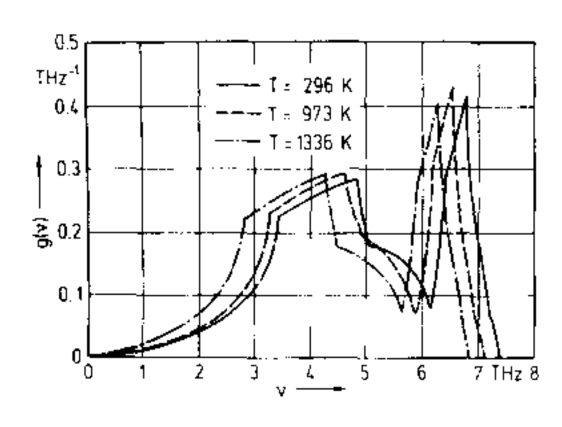


图5-13　从玻恩-冯卡门常数得到的不同温度下 Cu 的频谱(Schober 和 Dederichs,1981)

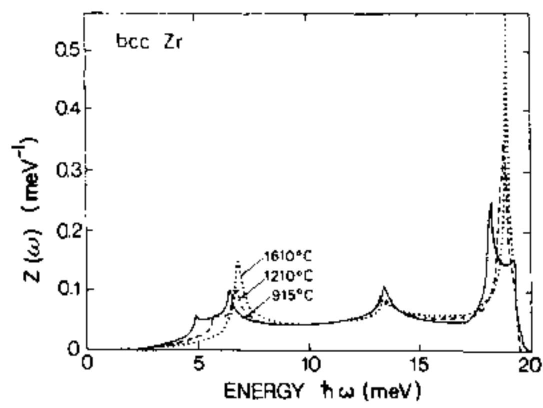


图5-14　从玻恩-冯卡门常数得到的不同温度下 b.c.c. 结构 Zr 的频谱(Heiming 等,1991)

一个通常的近似是用平均值取代每个声子的对数修正(Hui 和 Allen,1975)

$$\langle \ln\omega(T) \rangle_{av} = \int d\omega \ln\omega(T) g(\omega,T) \tag{5-97}$$

式中,不同组的声子有非常不同的温度关系,平均值必须对每个组分别地进行计算。

均方位移$\langle u_s^2 \rangle_{av}$又一次由在相关温度下,用声子频谱计算的谐和表达式即方程(5-67)所决定。由于声子软化,对于"正常"点阵中它引起一个附加的$\langle u_s^2 \rangle_{av}$的增加见图5-11。在 b.c.c. 结构的 Zr 中,发现相反的现象,这是由于 h.c.p.-b.c.c. 的马氏体相变引起的声子硬化起主导作用,掩盖了一般的软化(Heiming 等,1991)。

·p.324·

等温弹性常数实质上是自由能,方程(5-88)对于机械应变的二阶导数。Ludwig(1967)讨论了相关的公式。在高温它们随温度线性变换。谐和弹性常数(5.3.3节)是由高温等温常数线性外推到$T=0$得到的。由于零点运动的非谐效应,$T=0$的等温常数不同,相差百分之几。在静态应变和一般的在中子和 X 射线实验的长波极限中观察等温弹性常数。另一方面在声波中观察到绝热常数。这两组常数由下式相联系:

$$C^{ad}_{\alpha\beta,\gamma\delta} - C^{is}_{\alpha\beta,\gamma\delta} = \frac{9TC_v}{V_v}\gamma_{\alpha\beta}\gamma_{\gamma\delta} \tag{5-98}$$

从一组弹性常数或声速转换到另一组是一个复杂的问题,这已超出了本章的范围。需要详细的读者可参考 Beck(1975)或 Gurevich(1986)。

准谐和近似由于它的简单性常设想用来解释与温度有关的声子数据。但测量的声子频率移位不仅包含点阵热膨胀,而且也包含起因于修正准谐和自由能的附加的非谐效应。只要所测的声子线宽小,这些修正将也小。在极端情况,准谐和声子不存在是可能的,振动是由非谐项来稳定的。在这样的情况下,借助于准谐和近似去解释实验将给出一个正的频率。Willaime 和 Massobrio(1991)在 b.c.c. 结构 Zr 的计算中发现了这种情况。

5.4.2　非谐微扰理论

在谐和及准谐和近似中,声子是具有能量$\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})$和准动量$\hbar\boldsymbol{q}$的无相互作用的准粒子。在实际晶体中,声子不再是彼此独立的。由势能即方程(5-2)的非谐项引起了声子声子

相互作用。当温度升高时，这个非谐性变得更重要，声子因而具有有限寿命和线宽。其它的效应例如电子声子相互作用，声子被缺陷所散射或有限尺寸效应将在后面讨论。

在微扰理论中非谐点阵的总哈密顿算符表示为

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}^0 + \mathscr{H}^{\text{anh}} \tag{5-99}$$

其中 $\mathscr{H}^0$ 是谐和哈密顿算符(5-20)，并且

$$\mathscr{H}^{\text{anh}} = \lambda\Phi^{(3)} + \lambda^2\Phi^{(4)} + \lambda^3\Phi^{(5)} + \cdots \tag{5-100}$$

是非谐部分，其中 $\Phi^{(n)}$ 表示包含有 n 级力常数的方程(5-2)势能中的项。常数 λ 是形式地引入作为一个级参数来表示不同贡献的大小。大多数计算进行到 λ^2 级、也就是到 $\Phi^{(3)}$ 中的第二级和 $\Phi^{(4)}$ 中的第一级。Shukla 和同事们发表了对 f.c.c. 晶体简单中心力模型的 λ^4 级计算(Shukla 和 Shanes，1985)。结果表明 λ^4 级理论在熔化温度的约40%是可信的。传统的到二级的计算在熔化温度的30%便成为不可信的。一般随着很快升高温度需要较高级的微扰理论。可以估计当接近熔点时，展开参数接近一，这时微扰级数的收敛不再能保证(Plakida，1987)。另一方面，对没有大的非谐效应的材料如碱金属，低级微扰理论与实验符合得很好(Vaks 等，1980)。

·p. 325·

实际的计算可用任何通常的微扰理论技术进行。出发点总是谐和问题的准确解。非谐项用在方程(5-18)中引进的声子产生算符 $b^-(\boldsymbol{q},j)$ 和声子湮没算符 $b(\boldsymbol{q},j)$ 来表示(由于我们正考虑周期点阵，一般指标 j 将用指标对 $\boldsymbol{q},j$ 代替)。头几个非谐项描述了只包含3个声子的所有过程。例如 $b^-(\boldsymbol{q}_3,j_3)b^-(\boldsymbol{q}_2,j_2)b(\boldsymbol{q}_1,j_1)$ 项描述了声子 $(\boldsymbol{q}_1,j_1)$ 衰变为两个声子 $(\boldsymbol{q}_2,j_2)$ 和 $(\boldsymbol{q}_3,j_3)$。能量守恒要求

$$\hbar\omega(\boldsymbol{q}_1,j_1) - \hbar\omega(\boldsymbol{q}_2,j_2) - \hbar\omega(\boldsymbol{q}_3,j_3) = 0 \tag{5-101}$$

准动量守恒要求

$$\hbar\boldsymbol{q}_1 - \hbar\boldsymbol{q}_2 - \hbar\boldsymbol{q}_3 = \hbar\boldsymbol{\tau} \tag{5-102}$$

式中，$\boldsymbol{\tau}$ 是一个倒易点阵矢量，如果 $\boldsymbol{\tau}=0$，这是一个正规过程(N 过程)，如果 $\boldsymbol{\tau}\neq 0$，则被称为倒逆过程(U 过程)。

为了计算一个特别声子的寿命，例如用费米黄金法则可计算在这样的过程中声子湮没和产生的概率。寿命因而为总的湮没概率减去产生概率的倒数值。由于所有声子声子过程依赖于所涉及声子的平均热占有，所以这些寿命是与温度有关的。即便这一计算原则上是简单的，但由于涉及有许多和式，它将需要大量的计算。

用多体微扰理论方法可以系统地推导非谐性质，见 Barron 和 Klein(1974)，Kwok(1967)。

这些方法可用来计算非谐格林函数和由散射实验测量的相关函数。方程(5-75)中，在 $T=0$ 的一个单个声子在谐和近似中，其格林函数为 $G_j(\boldsymbol{q},\omega)=[M_j\omega_j^2(\boldsymbol{q})-M_j(\omega+i\eta)^2]^{-1}$。这个函数在实数 ω 轴上的 $\omega=\omega_j(\boldsymbol{q})$ 上有极点。非谐声子传播函数可相似地用一个附加项来表示，这就是自能 Σ，它由某个级的微扰理论来计算。这个自能是一个复数矩阵，如果所有极化属于不同对称，它仅在极化 j 的谐和声子中为对角形。让我们来考虑最简单的情况，即在 j 中 Σ 是对角形的，并随 ω 缓慢变化。我们在 Σ 中用谐和频率 $\omega_j(\boldsymbol{q})$ 来代换 ω，Σ 现在是一个复数，我们便得到了与方程(5-75)相似的声子格林函数

$$G_j(\boldsymbol{q},\omega) = \{M_j\omega_j^2(\boldsymbol{q}) + \Sigma[\boldsymbol{q},\omega_j(\boldsymbol{q})] - M_j\omega^2\}^{-1} \tag{5-103}$$

如果声子衰减不是太大，传播函数将在靠近实数轴在移位的声子频率处有极点

$$\omega_j^{anh}(\boldsymbol{q}) \approx \omega_j(\boldsymbol{q}) + \frac{\mathrm{Re}\{\Sigma_j[\boldsymbol{q},\omega_j(\boldsymbol{q})]\}}{2M_j\omega_j(\boldsymbol{q})} \tag{5-104}$$

非谐声子的衰减或寿命倒数为

$$\Gamma_j^{anh}(\boldsymbol{q}) \approx \frac{\mathrm{Im}\{\Sigma_j[\boldsymbol{q},\omega_j(\boldsymbol{q})]\}}{2M_j\omega_j(\boldsymbol{q})} \tag{5-105}$$

在这个近似下，声子的线型是洛伦兹的。准确的线型可能较复杂。Li 中频率移位和衰减的实验值示于图5-15中。这些值可用二级微扰理论再现(Vaks 等，1980)。

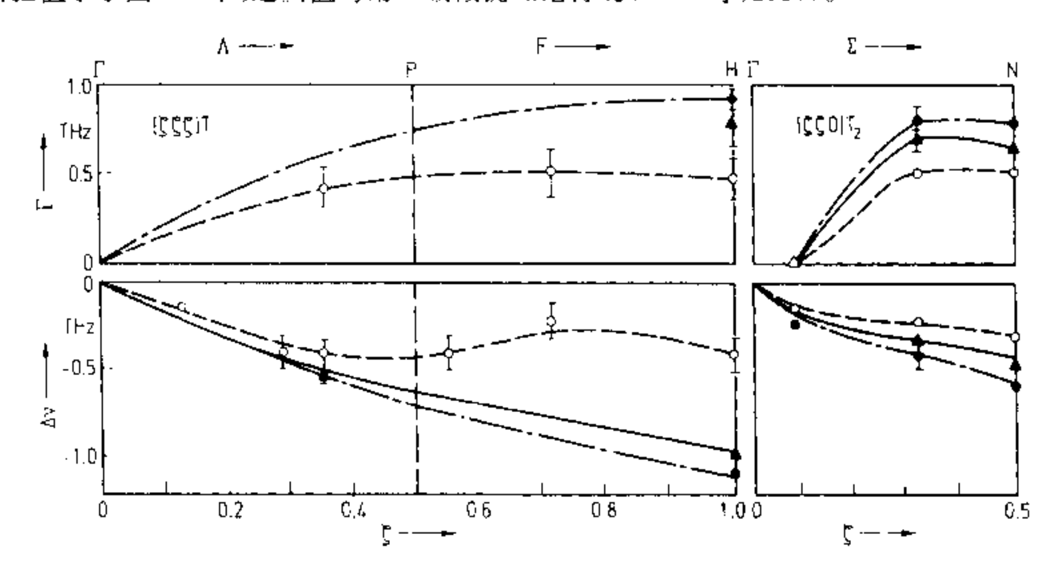


图5-15　用中子散射实验测定的 Li 的声子频率移位和半宽(虚线：$T=293$K；实线：$T=385$K；点划线：$T=424$K)(Beg 和 Nielsen，1976)

•p. 326•

自能仅在某些极限情况下才能解析地计算。Landau-Rumer 的结果就是这样的情况之一，即在各向同性固体中横向声波的衰减正比于 ωT^4。这个强烈地依赖于温度的项是声波线性色散的结果，声波引起了频谱的二次方频率关系 $g(\omega)\propto\omega^2$。能在低温热激发的声子态的数目随 T^3 增加。更一般地，在低温非谐衰减正比于 $\omega^\nu T^{5-\nu}$，ν 通常在2与4之间，取决于对称性(Herring，1954)。更详细见 Kwok(1967)和 Srivastava(1990)的书。声子衰减的知识是了解热导的必要知识，但这已超出了本章的范围。

b.c.c. 点阵中均方位移的二级微扰理论计算表明准谐和近似解释了90%的非谐修正，只有10%是由非谐本身引起的(Shukla 和 Mountain，1982)。

5.4.3　自洽声子理论

微扰理论处理适用于小的非谐性。在接近熔点它变为不可靠，如果谐和声子不稳定[$\omega_j(\boldsymbol{q})^2<0$]它将失效。在自洽声子近似中力常数不是从原子的平衡距离计算的，而是用这些原子对相关函数的平均值来计算的，对相关函数使用了最低级的谐和表正式即方程(5-78)。由于相关函数本身依赖于频率，因此为了自洽，对力常数必须作迭代。一级近似在高温仍失效。若计及短程的芯的排斥作用，可以得到实质的改善(Horner，1974；Horton 和

Cowley,1987)。Cowley 和 Horton(1987)用这个方法在 Ar 的熔化温度3K 范围内再现了点阵动力学性质。

·p.327·

5.4.4 计算机模拟

除了简单的准谐和近似以外,所有的解析处理非谐性都只适用于简单体系,或在某个限度内讨论定性的行为。在分子动力学模拟中,原子的运动是由给定原子间相互作用所得的牛顿方程的解,对简单体系的限制不太严格。分子动力学严格地限于经典力学,所以最适于研究其量子效应不是重要的高温情况。当然,正是这个区域,解析方法遇到了最大的困难。分子动力学方法的准确性取决于包含的原子数目。其中不包含长波声子和它们的影响。有限尺寸效应也不能完全避免。用通常的周期性边界条件,每个原子处在与其它原子相互作用之中。由于计算机计算时间的约束,使分子动力学适合于研究短时间现象,它不能在相空间中完全的取样。和解析方法一样,计算机模拟受到的限制是难以提供精确的相互作用势。使电子组态随原子组态同时弛豫的 Car-Parinello(1985)方法取得了很大进展。只要记住它的局限性,计算机模拟是目前计算较复杂结构的最强有力的方法。Lewis 和 Klein(1990)给出了它对点阵动力学的应用的评论。

热力学量也可用蒙特卡罗技术来计算,原则上这种技术在经典极限下是正确的。在这个方法中配分函数即方程(5-52)和它的导数是遍及瞬时组态上随机采样而计算的(Cowley,1983),用适当的采样算法可加速其收敛(Day 和 Hardy,1985)。

5.4.5 电子声子相互作用

直至现在我们是用绝热近似或玻恩-奥本海默近似来研究点阵动力学的,其中电子瞬时地布局它们自已。如果对非谐声子性质,特别是声子衰减感兴趣则必须包括电子态的激发。一个声子可由激发电子空穴对而湮没。这个机制对金属非常重要,在金属中费米能级上的有限电子密度提供了一个可能激发的巨大仓库。由于这个费米能级上的有限态密度,声子与电子相互作用引起的声子衰减在零度温度保持有限。由于现在必须涉及电子体系和声子体系的计算困难,最好作一个精确的计算。从 Pines,1963的近似可推出一个预期大小的粗略估计。衰减 Γ 与频率之比为

$$\frac{\Gamma}{\omega}=\frac{\pi}{4}\left(\frac{Zm}{3M}\right)^{1/2} \tag{5-106}$$

式中,Z 是每个原子具有的导电电子数,而 m 和 M 分别为电子和原子质量。对 Al 的估计值约为5×10^{-3}。Nb 的较严格的计算结果示于图5-16中。

·p.328·

5.4.6 声子寿命

声子寿命 τ 受限于许多过程。除了非谐效应造成的强烈与温度有关的衰减($\tau^{-1}=\Gamma$),以及电子声子相互作用以外,许多其它过程限制声子寿命。这些将被提及但不作详细讨论。晶体的有限尺寸将引起声子在表面的散射。在两个这样的边界散射事件间,寿命将粗略地为

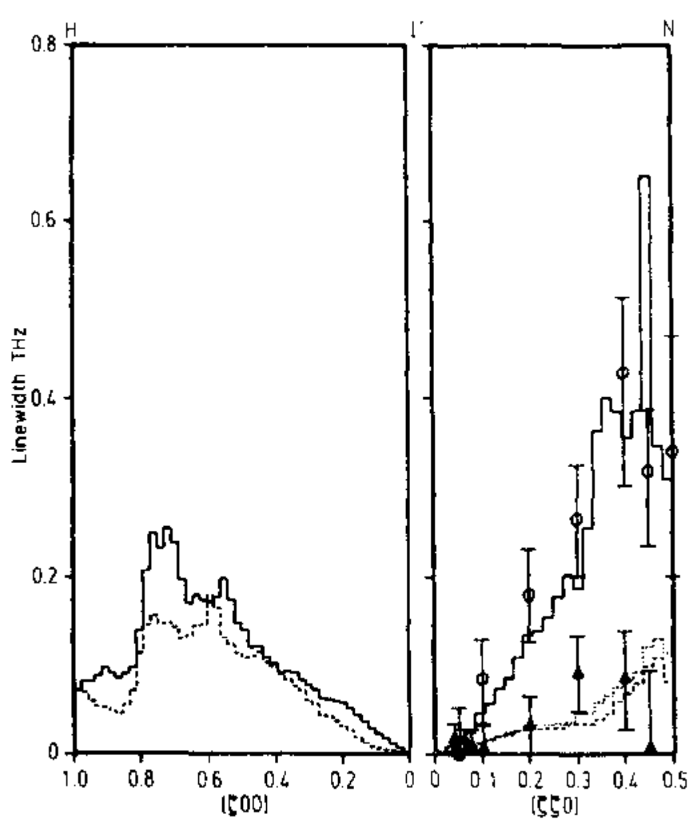


图5-16 由于 Nb 中电子声子相互作用引起的声子线宽计算值(半高处全宽):实线直方图表示纵向模式;虚线和点线直方图代表横向模式(Butler 等,1977)

$$\tau^{bs}=\frac{L}{C} \qquad (5\text{-}107)$$

式中,C 是声子的速率,而 L 是样品的典型长度。由于有缺陷将发生进一步地散射。点缺陷的散射在下一节中讨论。即使一个纯晶体,一般也含有不同的同位素,这将引起质量缺陷散射,(Pomeranchuk,1942;Klemens,1955),可估计为

$$(\tau^{md})^{-1}=\frac{V}{4\pi c^3}\left\langle\left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2\right\rangle\omega^4 \qquad (5\text{-}108)$$

式中,$\langle\cdots\rangle$ 表示对组态的平均值,ΔM 表示与平均原子质量 M 的偏差。在真实晶体中,扩展的缺陷如位错,层错或晶界将发生附加的散射。它们对 τ^{-1} 的附加贡献正比于 ω 和 ω^2(Klemens,1958)。所有这些估计仅在长波极限下是正确的。

·p. 329·

5.5 不完整晶体和无序固体

在以前诸节中处理过的理想周期点阵是对真实固体的理想化的描述。在真实晶体中,周期性被许多缺陷所破坏:点缺陷(代位杂质,空位,间隙原子和小的缺陷团)或扩展缺陷例如位错,层错,晶界和表面。这些缺陷的局域动力学可与基体材料有相当大的不同。在杂质处常有局域振动模式:点缺陷的共振和局域模式或是表面波。即使低浓度的缺陷也能强烈地影响晶体的动力学。随着代位杂质数目的增加,周期晶体将成为无序合金,但仍是一个有不太大畸变的周期点阵。如果杂质有一个可分清的取向,例如 CN 分子,那么就得到了取向玻璃。另一方面,如果结构缺陷增加了,空间有序被破坏了,固体因而变成非晶态或结构玻璃。显然有大量可能的缺陷组合,以下的讨论将不得不限于某个深度。我们将讨论缺陷晶体或玻璃的谐和近似中,围绕原子平衡位置的振动动力学。另一方面,静态平衡组态必须一般地从完整势能来计算,而缺陷晶体中的谐和力常数不需要和理想基质晶体中的一样。

5.5.1 单个缺陷动力学

在缺陷点阵振动的谐和理论中，研究了晶体原子，特别是缺陷原子围绕它们平衡位置的振动。这些或者从完整的势能来计算，或者被拟合于实验数据，例如体膨胀。详细的评论可见 Maradudin 等(1971)以及 Dederichs 和 Zeller(1980)所著的书。对代位式缺陷，势能按其偏离静态平衡位置 $\boldsymbol{R}=\boldsymbol{X}+\boldsymbol{s}$ 的动力学位移 $\boldsymbol{u}$ 作二级展开，可得运动方程

$$(\mathbf{M}+\Delta\mathbf{M})\ddot{\boldsymbol{u}}+(\boldsymbol{\Phi}+\Delta\boldsymbol{\Phi})\boldsymbol{u}=\boldsymbol{F} \tag{5-109}$$

这里以及随后的讨论中，将略去指标而采用矩阵记法，$\mathbf{M}=M\delta_{mn}\delta_{\alpha\beta}$表示理想基质晶体的质量矩阵，$\Delta\mathbf{M}$ 表示质量改变矩阵，$\boldsymbol{\Phi}$ 表示理想晶体的力常数矩阵以及 $\Delta\boldsymbol{\Phi}$ 表示力常数改变矩阵。$\Delta\boldsymbol{\Phi}$ 不仅包含由于缺陷的直接耦合，而且也包含基体非谐势的贡献。经过对时间作傅里叶变换后，方程(5-109)可写成

$$(\mathbf{L}+\Delta\mathbf{L})\boldsymbol{u}=\boldsymbol{f} \tag{5-110}$$

这里理想基体点阵项已合到 $\mathbf{L}=-\mathbf{M}\omega^2+\boldsymbol{\Phi}$ 中，且微扰项已合到 $\Delta\mathbf{L}=\Delta\mathbf{M}\omega^2+\Delta\boldsymbol{\Phi}$ 中。方程(5-109)的解可用格林函数

$$\mathbf{G}=(\mathbf{L}+\Delta\mathbf{L})^{-1} \tag{5-111}$$

正如对理想晶体(5.3.2节)那样，实验观察量可方便地用这个格林函数来表示，例如原子 l 在方向 α 上的局域频谱即方程(5-66)中的 $g_\alpha^l(\omega)$。

•p. 330•

目前计算 $\mathbf{G}$ 有很多方法：

(i)最简单的方法是对一个有限晶体直接将方程(5-111)对角化。现代计算机可在2分钟内对约1千个原子进行计算。结果算出的频率和本征矢量对局域的和短波振动是准确的。长波声学振动可由它们的静态极限即弹性常数来估计。

(ii)近些年来由 Haydock 等(1972)提出的对紧束缚电子计算的递归技术，常用来对点缺陷和无序体系作点阵动力学计算。这个方法基于下述事实，即对一个二次哈密顿算符可能构造一组基态，它们用一个三点对称递归关系来耦合。在这个基础上，逆矩阵即方程(5-111)可用无限连续部分来进行。依赖于问题的大小，连续部分用某个适当的关闭过程而终止在一定的水平上。这引起有限部分的间断谱被一个光滑连续谱来取代。通常10到20级水平足够收敛以便可与实验解相比较(Punc 和 Hafner，1985)。

(iii)方程(5-111)可借助定域函数展开，其中定域函数是这个粒子在爱因斯坦近似中的单粒子格林函数(Czachor，1980)。这个方法被限制用于与点阵弱耦合的缺陷，以致于爱因斯坦近似是一个很好的出发点。

(iv)对单个缺陷情况，方程(5-111)的一个准确解可用 T 矩阵技术给出，其中 $\mathbf{G}$ 用理想基体点阵格林函数 $\mathring{\mathbf{G}}$和微扰 $\Delta\mathbf{L}$ 来表示。用 $\mathring{\mathbf{G}}(\omega)=\mathbf{L}(\omega)^{-1}$表示理想点阵的格林函数即方程(5-74)，而代位缺陷的方程(5-111)可写成

$$\mathbf{G}=\mathring{\mathbf{G}}-\mathbf{G}\,\Delta\mathbf{L}\mathring{\mathbf{G}}=\mathring{\mathbf{G}}-\mathring{\mathbf{G}}\,\mathbf{t}\mathring{\mathbf{G}} \tag{5-112}$$

单个缺陷的 T 矩阵为

$$\mathbf{t}=\Delta\mathbf{L}(1+\mathring{\mathbf{G}}\,\Delta\mathbf{L})^{-1}=\Delta\mathbf{L}-\Delta\mathbf{L}\mathring{\mathbf{G}}\,(1+\Delta\mathbf{L}\mathring{\mathbf{G}})^{-1}\mathring{\mathbf{G}} \tag{5-113}$$

矩阵 $\mathbf{t}$ 有如缺陷矩阵 $\Delta\mathbf{L}$ 一样的维数，所以对“小”缺陷，它能相当容易的进行计算。而对“大”缺陷，大多数近似方法更可取。缺陷子空间的点对称可用来加速取逆，并可深入了解

G背后的物理。组合的和间隙式的缺陷可用投影技术处理(Krumhansl 和 Mathews,1968)。这里自由度分为理想晶体的自由度和附加的自由度,例如一个代位分子内部振动模式的自由度。

·p. 331·

从方程(5-112)和(5-113)可看到,如果 $\det|1+\Delta L\,\mathring{G}|\simeq 0$,则 G 预期将有大的值。行列式仅在实部和虚部同时为零时才为零。行列式虚部出自于基体格体函数$\mathring{G}$的虚部,所以对理想点阵频率带之外的所有频率将为零。对行列式实部也为零的那些频率,结果得到 δ 形式的谱的贡献。这些振动模式是空间局域的,因而被称为局域模式。局域是格林函数渐近行为的结果。对于或者是小质量的缺陷(例如金属中的 H),或者是非常强耦合的缺陷(例如代位分子的分子内的振动)都将预期有这样的模式。如果行列式实部为零,而虚部很小,于是可得共振模式。这样的模式不像围绕缺陷那样强的定域,因而它也被称为准局域模式,它的频率宽化,其线宽由虚部决定。由于对小 ω,$\mathrm{Im}\mathring{G}(\omega)\sim\omega$,因此这样的共振振动发生在低频即或者是重缺陷(例如 Al 中的 Ag,$M_{Ag}\approx 4M_{Al}$),或者是弱耦合的情况。图5-17描绘了对 f.c.c. 晶体用最近邻模型求得的代位轻质量缺陷的局域谱。谱中包含了缺陷随点阵模式的振动部分以及尖锐的局域线。随着缺陷质量的下降,局域模式频率增加,愈来愈与缺陷爱因斯坦频率相符合($\omega_E\propto M^{def}$);局域模式线的强度随 $M/(M-M^{def})$而增加。考虑到谱的归一化条件,这意味着振动愈来愈局域在缺陷上。重质量缺陷的相应局域谱示于图5-18。其行为与轻缺陷相反。另一个特点是谱的共振部分变窄。共振的半宽近似地如 $\Gamma\propto\omega_{res}^2\propto(1/M^{def})$而下降。

·p. 332·

许多缺陷都没有这两种显著效应。作为一个典型例子,图5-19表示 Cu 中空倍近邻的谱。如预期的那样,空位情况的谱由于缺少耦合,表现出普遍的软化,以致不足以引起共振模式。

一个更感兴趣的行为表示在图5-20中,这是在第6章6.4.2.3节中讨论过的 f.c.c. 的

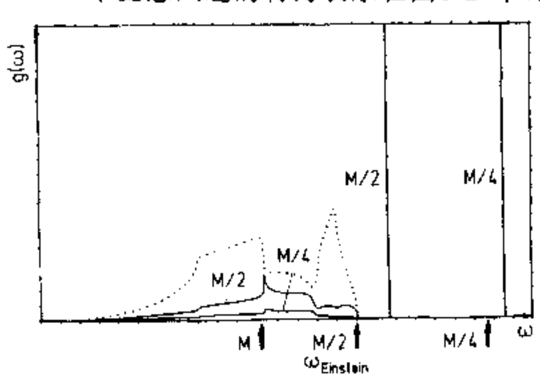


图5-17 理想 f.c.c. 晶体在最近邻模型中轻同位素(质量为$\frac{M}{2}$或$\frac{M}{4}$的同位素嵌入在质量为 M 的基体中)的局域频谱。局域模式用竖线表示,旁边标出了缺陷质量,点线表示理想谱,箭头指出不同同位素的爱因斯坦频率(Dederichs 和 Zeller,1980)

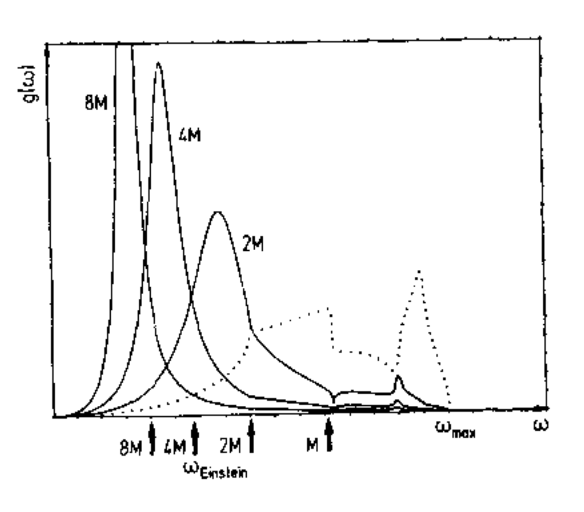


图5-18 理想 f.c.c. 晶体在最近邻模型中重同位素的局域频谱。如图5-17那样,点线代表理想谱,箭头指出不同同位素的爱因斯坦频率(Dederichs 和 Zeller,1980)

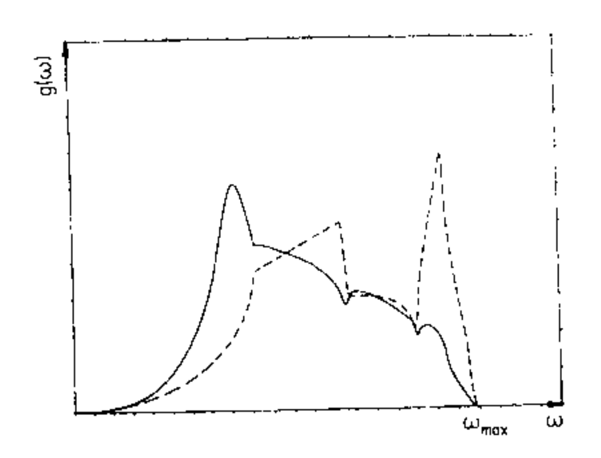


图5-19 f.c.c.点阵中空位近邻的局域频谱，虚线表示理想谱(Dederichs 和 Zeller，1980)

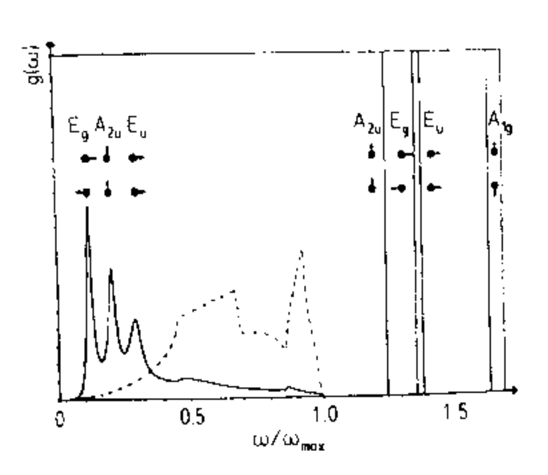


图5-20 在 f.c.c.的 Cu 点阵中，自间隙原子的局域频谱。局域模式用竖线表示，模式用相应的对称性(A_{2u}，A_{1g}，E_g，E_u)来标记。虚线表示理想谱(Dederichs 和 Zeller，1980)

Cu 中自间隙原子的局域谱。局域谱和共振谱同时发生。为了我们的目的，可想象一个代位 Cu_2 分子，其中的两个原子强烈耦合引起一个局域的键伸长振动(A_{1g})。同时，离开平衡(E_g)的恢复力或分子作为整体的平移(A_{2u})是微弱的，这将引起共振振动。这个例子指出耦合张量特征的重要性。同时发生局域和共振模式对"大"缺陷是典型的。它局域地压缩点阵，因而引起在某些方向的不稳定趋势。这个例子表明不仅弱耦合缺陷可有共振振动，而且正常情况下被认为强耦合于点阵的缺陷可因局域原子排布而有低频共振模式。缺陷组态甚至能变为不稳定，因而常分裂为较低对称的组态。自间隙原子组态能设想为有较高对称性的八面体组态失稳的结果。

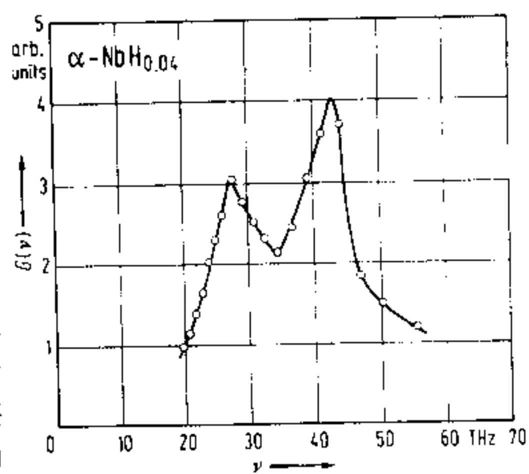


图5-21 根据飞行时间实验得到的 Nb 中 H 的局域频谱(Verdan 等，1968)

缺陷振动，特别是局域缺陷振动常用来识别缺陷。一个例子是 Nb 中的 H 的局域模式，其中在两个局域模式间1:2的强度分布，表明 H 占据 Nb 中四面体位，而不是八面体位，见图5-21。另一个这种研究是识别惰性气体元素基体中 Ag_2的组态(Bechthold 等，1986)。在 Ar，Kr 和 Xe 基体中分别有1种，2种或3种不同的这种组态。可计算结构，再计算 Ag_2的振动，将结果与实验比较，最后来识别这些缺陷。图5-22表示在 Kr 中捕集的 Ag_2的共振拉曼散射谱。

·p. 333·

在半导体中观察到的局域模式的汇集可参看 Srivastava(1990)所著的书。

5.5.2 有限缺陷浓度

缺陷随着其浓度增加将影响晶体的平均行为。缺陷的局域动力学与基体点阵的愈不

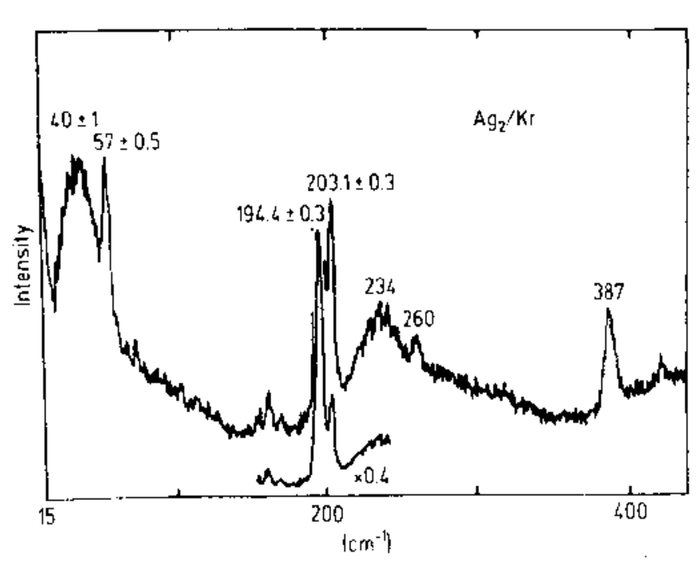


图5-22 Kr 中 Ag_2的共振拉曼谱。表现出同时占有2个捕集位及模式的相关性。内部 Ag_2键伸长模式分别在194和203cm^{-1}。203cm^{-1}模式的组态也有一个宽带的40cm^{-1}贡献和234cm^{-1}组合带。另一种组态有一个在57cm^{-1}的局域模式以及在260cm^{-1}的组合带(Bechthold 等,1986)

同,则预期的影响也愈大,如果缺陷晶体的组分仅有很小的不同,则预期理想点阵的声子色散仅有很小的声子宽化的变化。这样的情况可用平均力常数(有效晶体近似)来描述。

$$\mathbf{L}^{\mathrm{VCA}}(\omega) = \sum_i c_i \mathbf{L}^i \tag{5-114}$$

其中 c_i 是不同组分的浓度,$\mathbf{L}$ 由方程(5-110)定义。单个缺陷的局域模式将合并到光学声子带。一个例子是如图5-23所示金属氢化物的光学声子带,它可用在原胞中附加一个原子以及有效晶体近似来描述。

用这样简单的方法一般不能处理具有共振模式的缺陷对基体声子的影响。较精确的描述

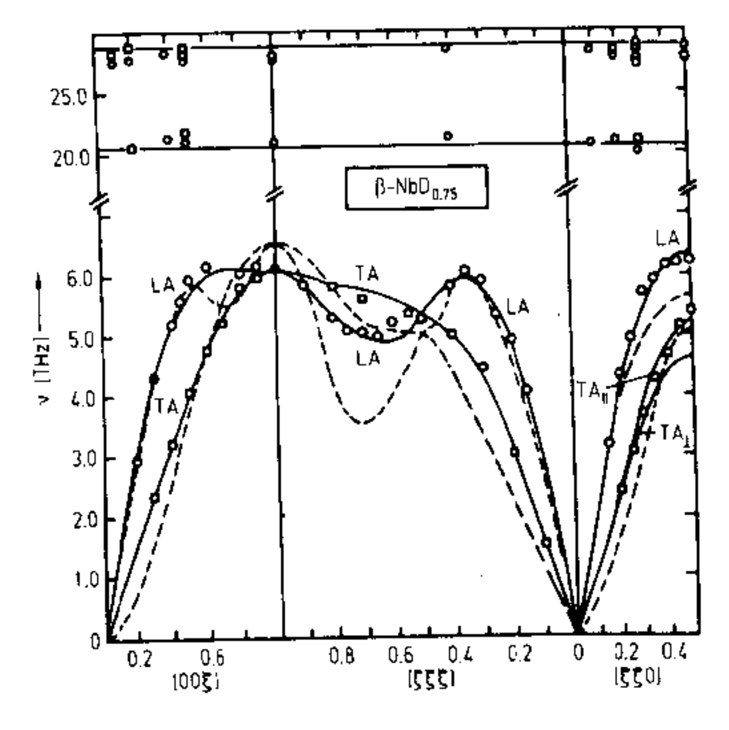


图5-23 室温下 β-$NbD_{0.75}$的声子色散曲线。各种符号代表实验数据。实线是壳式模型计算结果。虚线是纯 Nb 的色散曲线。为了与图5-21进行比较,光学频率按质量比$(M^D/M^H)^{1/2}=\sqrt{2}$的比例绘出(Lottner 等,1978)

是借助于平均格林函数方法，其详细评论见 Elliot 等(1974)以及 Dederichs 和 Zeller (1980)。我们首先考虑缺陷浓度足够小以致于缺陷间的重叠效应可忽略不计的情况。于是总的微扰是单个缺陷的微扰之和，并且如在单个缺陷的情况，再一次可用 T 矩阵方程(5-113)来准确地计算格林函数。然而这个形式解不很有用。宏观性质例如声子色散曲线不依赖于所有缺陷的准确位置，而只依赖于它们的组态或体积平均值。所以我们感兴趣的是平均格林函数 $\langle \mathbf{G} \rangle$，它也是平移不变的，就像处理点阵非谐性即方程(5-103)那样，它能借助于理想点阵中的耦合 $\mathbf{L}$ 和复数自能矩阵 $\mathbf{\Sigma}$ 来表示

$$\langle \mathbf{G}(\omega) \rangle = [\mathbf{L}(\omega) + \mathbf{\Sigma}(\omega)]^{-1} \tag{5-115}$$

其中

$$\mathbf{\Sigma}(\omega) = \langle \mathbf{T}(\omega) \rangle [1 - \mathring{\mathbf{G}}(\omega) \langle \mathbf{T}(\omega) \rangle]^{-1} \tag{5-116}$$

式中，$\langle \mathbf{T} \rangle$ 是描述声子被缺陷所散射的平均 T 矩阵。

·p. 334·

到浓度中的最低次，自能是由单个缺陷 T 矩阵 $\mathbf{t}^{(i)}$ 的组态平均而给定的

$$\mathbf{\Sigma}(\omega) \sim c \sum_i \mathbf{t}^{(i)} = N_d \langle \mathbf{t} \rangle \tag{5-117}$$

N_d 是缺陷数。一般地组态平均将包括对等价缺陷取向的平均。对不太大的声子微扰，一个特殊声子的自能的矩阵元决定了那个声子的频率移位即方程(5-104)和衰减即方程(5-105)。特别是当单个缺陷的共振模式对 $\mathbf{t}^{(i)}$ 有贡献时，预期将有大的影响。一个特殊共振是否耦合于一个特殊声子是由对称性决定的。对很小的浓度，方程(5-115)将仍然有确定的声子解，它在接近共振频率时有某些变形和衰减。将这些结果与单个缺陷格林函数相比，可看到声子衰减反比于缺陷模式的衰减。对确定的缺陷能级，在共振频率处一个确定声子的概念，在即使是低浓度下也失效了，因而借助于声子和共振态的杂化来描述是较适宜的，见图5-24。在实验中观察到了这两类行为。图5-25表示 Al 中的声子线与代位原子 Ag 的共振模式的杂化。由于大的质量比($M^{Ag}/M^{Al} \approx 4$)和小的耦合强度差别，因此这是一个质量缺陷的例子。将小 q(长波)的声子波矢展开，表明只有偶对称共振模式耦合于长波声子到 q^2 级，而“奇”共振耦合到 q^4 级。因此只有“偶”共振对弹性常数的变化有可观的贡献。

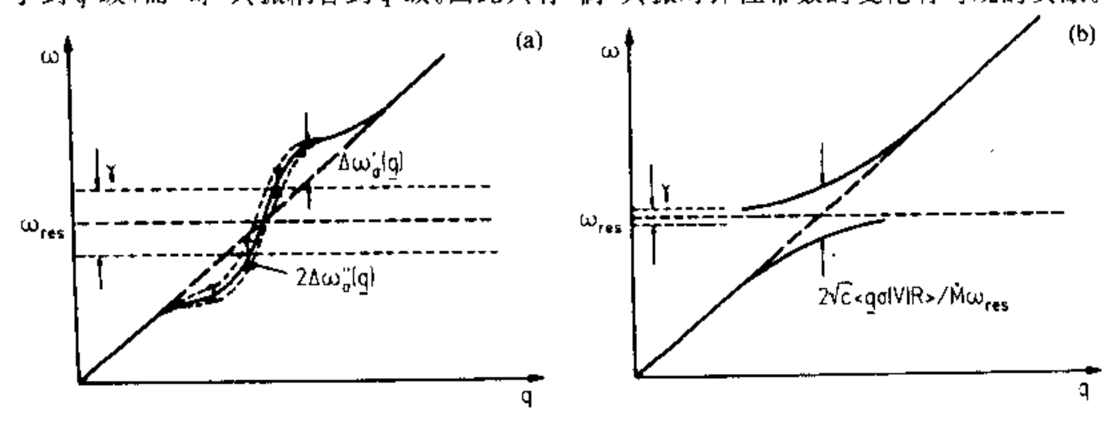


图5-24 共振振动对声子色散曲线的影响。

(a)畸变的声子线，位移为 $\Delta\omega(\boldsymbol{q}, j)$；变宽为 $\Gamma(\boldsymbol{q}, j)$(当 $2\Gamma(\boldsymbol{q}, j) \ll \Gamma^{res}$ 时是正确的)

(b)理想声子线与共振模式杂化，导致色散曲线分裂(当 $2\Gamma(\boldsymbol{q}, j) \gg \Gamma^{res}$ 时是正确的)

这个所谓的抗弹性改变可以非常大。例如对 Cu 中自间隙原子，图5-20中 E_g 共振模式引起切变模量 c_{44}的软化 $\Delta c_{44}\approx-16c_{44}$乘以缺陷浓度(Dederichs 和 Zeller，1980)。

·p. 335·

“单个 T 矩阵近似”(STA)方程(5-117)仅在低浓度极限下是正确的。它也不给出局域振动谱的有限宽度。对于对角线无序(经同位素)用“平均 T 矩阵”近似(ATA)可以改善 STA，在 ATA 中用有效晶体近似作为参考体系并且将所有原子看作是“缺陷”。这个近似在高浓度和低浓度极限 $c\to0$和$(1-c)\to0$是对称的。自洽的“相干势近似”(CPA)可作进一步改善，它是用自洽地确定参考点阵得到的，这要求平均 T 矩阵为零。在这个近似中，局域模式也有有限宽度。对于非对角(力常数)无序，由于平移不变性条件，这些近似仅在对力常数约束时才是可能的，例如 $\Phi^{(AB)}=\frac{1}{2}(\Phi^{(AA)}+\Phi^{(BB)})$。转换到扩大的空间可以避免这个困难(Diehl 等，1979)，然而这仅在模型体系中使用过。如果聚集效应成为重要，将有进一步的困难发生。

·p. 336·

实验大多集中在所有原子贡献的声子线上。由于缺陷点阵没有平移不变性，在中子散射实验中测量到的 Im⟨G⟩将有附加贡献，在

图5-25 $T=820$K 时 $Al_{0.965}Ag_{0.035}$的等 q 扫描及色散曲线。横向声子的 $q=(2\pi/a)(00\zeta)$(Zinken 等，1977)

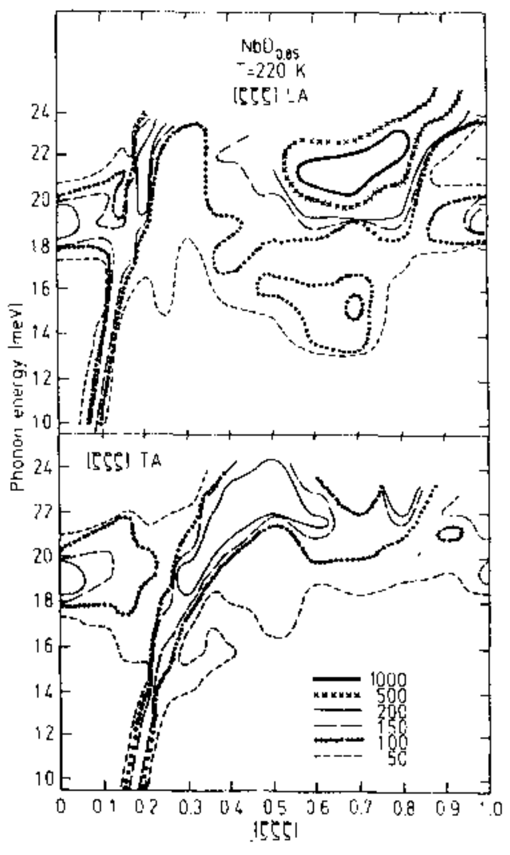


图5-26 β-$NbD_{0.85}$的等强度线(Shapiro 等，1981)

整个布里渊区其强度$\propto c$。这个"弥散的"强度分布是由振动模式的本征矢量(结构因子)决定的。对不同的共振模式，这些将按 $\boldsymbol{q}$ 和 ω 的函数变化。图5-26表示 $NbD_{0.85}$ 中接近类 H 共振振动与声子线的交叉点处散射强度的测量。可看到强度的宽的分布，也可看到在有序结构中平坦的声子模式是如何从单个缺陷共振模式发展演化的。这种弥散的强度研究能提供部分有序效应等等的信息。

除了上述讨论过的抗弹性变化以外，还常有顺弹性变化，出自于应变下缺陷的再取向。由于后一种效应需要热激活，因而它与温度强烈地有关，这与抗弹性变化相反(Leibfried 和 Breuer，1978；Robrock，1990)。

5.5.3 扩展缺陷

在晶态固体中，除了点缺陷以外，还有很多扩展缺陷：位错，层错，晶界，沉淀相等。所有这些将散射基体声子。对长波声子，它们的影响曾用连续模型估计过，例如 Klemens (1958)，对短波声子，这些缺陷的原子结构是重要的，而其影响强烈地依赖于材料和缺陷细节。用模型微晶的计算机模拟研究过几个这样的缺陷，例如 Aharon 和 Brokman(1991)。

·p. 337·

5.5.4 非晶材料和玻璃

非晶材料及结构玻璃是没有长程序也没有明显区域有序的固体。这个结构可粗略地形象化为冻结的液体结构。我们将不区分非晶固体和玻璃。玻璃一般由液态快冷而产生。在中子强辐射下，晶体将变为非晶态。在非晶态提出以前就已知很多玻璃的性质(Laermans，1987)。即使典型的玻璃性质是普遍的，它们仍定量地依赖于材料，甚至依赖于材料生产的历史。

在玻璃中仍然存在声波，即声子的长波极限。声速和态密度是由玻璃的弹性常数给定的。随着波长的减小，玻璃内在原子尺度上的不均匀性所引起的声波散射将增加。无序造成的声子衰减总是正比于 ω 的某次幂。当波长接近原子尺度，借助于声子描述原子振动不再是合理的。这样的声子的寿命将可比于它的频率的倒数。即便如此，仍有确定的原子振动，但有相当复杂的本征矢量(结构因子)。这些振动的态密度与相应晶体中态密度相似，见图5-27。特别是晶态中出现的极大值在非晶材料中也出现。晶体的态密度极大值归因于布里渊区边界的声子，即短波声子。这些声子探测了在非晶相中或多或少保留的短程有序。用同样的推理，晶体中光学声子和分子内部的振动，在非晶态的态密度中仍然分得清，例如 Kamitakahara(1984)。当然，无序将使所有性质变宽。

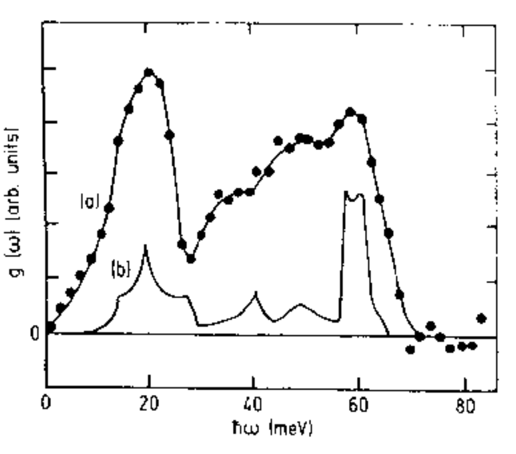


图5-27 (a)实验测出的非晶 Si 的态密度；(b)由键电荷模型计算的晶相态密度以作比较用(Kamitakahara 等，1984)

·p. 338·

·p. 339·

在低温玻璃的性质明显地与晶体的性质不

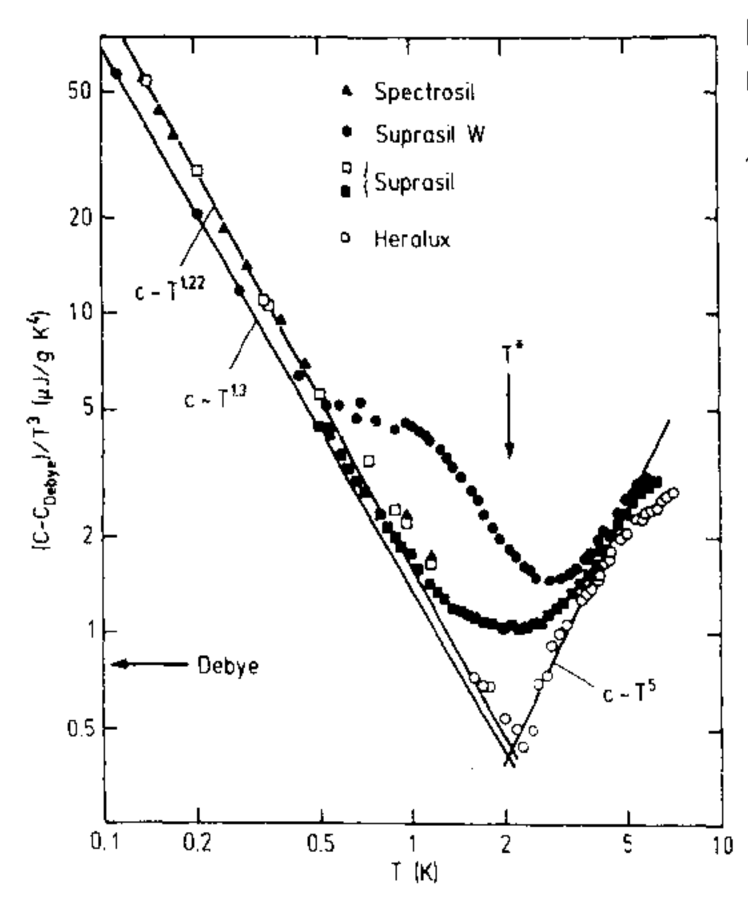


图5-28 对不同的玻璃二氧化硅样品，其比热(扣除了德拜贡献)除以温度立方对温度的对数对数刻度图(Buchenau 等，1991)

同(Philips，1981)。知道最好的是点阵比热的反常低温行为，见图5-28。在晶体中 $C_p\propto T^3$，其比例常数由声速测定(5.3.1节)。在玻璃中，有比热的附加贡献。在 $T\approx2K$ 以下，比热近似地随 T 线性的增加。在 $T\approx2K$ 转变到 T^5 关系。比热的线性部分归因为二级体系；可设想某组原子在两个极小值组态间的隧穿(Anderson 等，1972；Philips，1972)。在某个适当选择的反应坐标中，它可用双极小值的势来描述。于是 $C_p\propto T^1$ 关系是隧道分裂分布和势中非对称的结果。玻璃中这些隧穿中心的浓度典型值约为每原子 10^{-6}。Buchenau 等(1986)指出 2K 以上比热反常可归因于局域的近谐和软振动，见图5-29。曾在软势模型中提出对二级体系和软振动的共同描述(Karpov 等，1983)。在这个模型中用共同的分布描述了双阱势与单阱势，分别引起二级体系与软振动。这个模型再现了低温隧穿模型的结果。软模对比热的贡献的 T^5 关系是在那个模型中谐和频率分布中一个奇点的结果。谐和频率为零的势(在极小值有零曲率)是对微扰高度敏感的，它使极小值移位，以致它有有限曲率。这个"海鸥"奇点对玻璃是普遍的。将势拟合于三种不同玻璃材料的实验数据，给出有20到80个原子参与隧穿和软振动(Buchenau 等，1991)。由模型玻璃的计算机模拟给出相似的数目(Schober and Laird，1991)。在那里发现了软振动围绕那些原子发生，这些原子的局域环境不同于玻璃中的平均环境。隧穿中心和软振动是低温下玻璃中声衰减的原因(Hunklinger and Raychaudhuri，1986)。

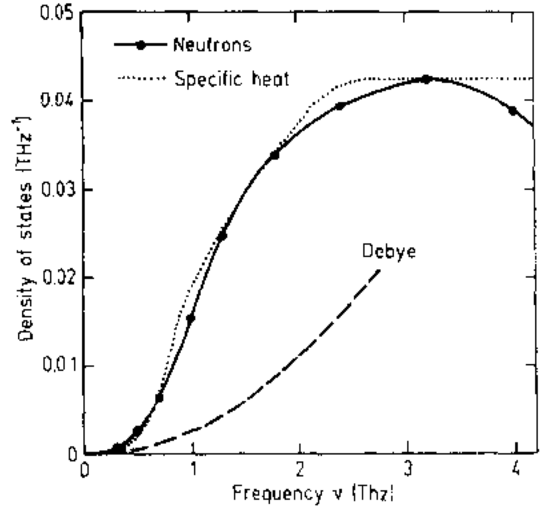


图5-29 玻璃二氧化硅的态密度 $g(\nu)$。实线为由非弹性散射强度(振动模式)导出的；点线为由热容导出的(Buchenau 等1986)

对玻璃的计算主要用计算机模拟进行，见 Lewis 和 Klein(1990)的评论。Schirmacher 和 Wagener，1989曾解析地使用有效介质近似，它与相干势近似(CPA)相似，但力常数有一个分布。这样一个力常数无序模型预期对描述大多数原子振动是有用的，但对软局域模式不适用。

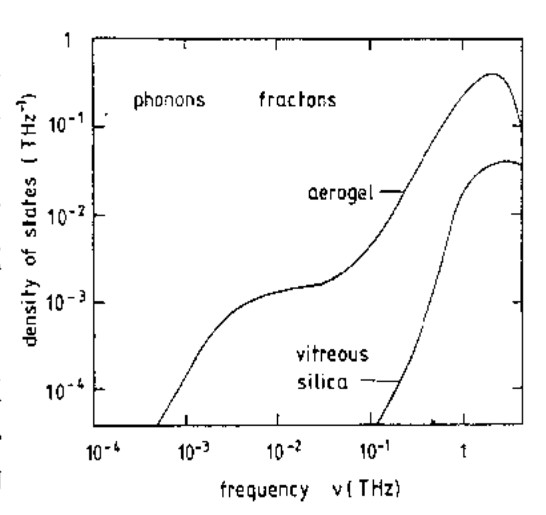


图5-30 气凝胶样品的振动态密度与玻璃二氧化硅的态密度的比较(Buchenau 等，1992)

非晶材料的一个独特的种类是气凝胶。气凝胶是高度多孔材料，它的密度可比“正常”非晶材料减少约2个数量级。在气孔大小有宽的分布的情况中，固体借助于分形结构来描述。于是理论预言，典型波长为气孔大小数量级的振动密度谱为

$$g(\omega) \propto \omega^{d-1} \qquad (5\text{-}118)$$

式中，$d<3$是谱的分形维数，推测为4/3(Alexander 和 Orbach，1972)。在这个频率范围中的点阵振动称为分形子(fracton)。对极低频，当声子波长大于气孔大小时，应该再一次找到具有约化密度相当的速度的声波。最近的实验的评论见 Buchenau 等(1992)。他们发现从低频正常声子到分形子的转变，见图5-30。分形子模型也被用来解释“正常”非晶材料。在这些材料中支持分形子概念的事实是不能使人信服的。

•p. 340•

5.5.5 表面

所有真实晶体都是以表面为界的。研究这些表面有重要的技术上的兴趣并受到很大注意。表面声子的知识是一个快速发展的领域。原子散射技术和电子能量损失谱提供了丰富的实验数据。同时，利用基本原理方法和经验模型的理论结果也快速增加。最近的评论可参考由 Kree 和 De Wette(1991)编辑的书以及本丛书第6卷[Horton 和 Maradudin (1990)]。

固体的表面上存在波是由瑞利勋爵在1885年建立的。他对有自由表面的各向同性弹性介质解出了连续介质运动方程。在这个模型中有一对简并的表面波。这些是声学波，其极化在前后面内，即由波的传播方向和表面的法线确定的面内。这些表面波以它们的发现者命名，被称为瑞利波。它们的穿透深度为它们波长的数量级。它们的频率是它们波矢 $\omega_s = c_R q$ 的线性函数；它们是声学波。极化垂直于前后面的波不局域在表面，所以称为掠过体内的表面横波，通过性质的略微变化，这些波也能成为表面波。为讨论在真实表面上长波表面波可参考 Maradudin(1987)。

•p. 341•

在原子尺度上，情况将更为错综复杂。由于表面重构，接近表面的原子组态可与体内的原子组态不同，并且由于表面弛豫，原子面间距会是不同的。加之，在表面可以找到所有类型的缺陷。我们只给出一个例子，如图5-31中 Cu 的清洁表面的色散曲线(Zeppenfeld

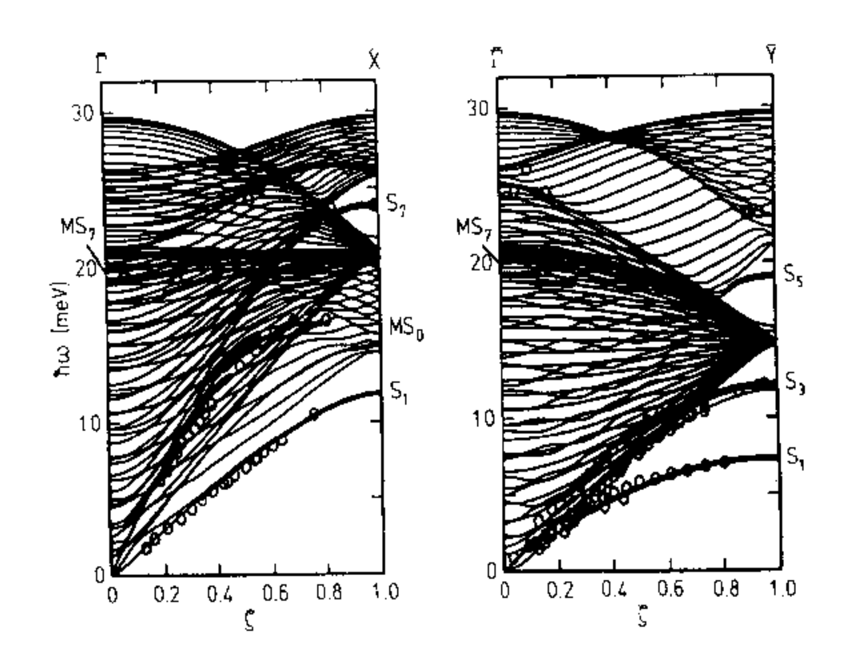


图5-31 在[1$\bar{1}$1]和[001]方向上一个30层(110)层状晶体的声子色散曲线。用最近邻中心力常数模型，力常数在表面附近作了修正。粗线表示前后面内最顶层的相当大振幅的模式。空心圆是由He散射实验得到的实验数据(Zeppenfeld 等,1988)

等,1988)。实验点由He散射得到，曲线由一个通过最近邻中心力相互作用的30层的层状晶体的动力学矩阵得到的。力常数在近表面作了略微修正。标以Si的模式为表面模式，而MS表示表面共振，也就是表面加强振幅的模式。在前后面内最上层的模式有一个相当强的振幅用粗线表示。从小$\boldsymbol{q}$的维数和线性色散，对表面波态密度有

$$g_s(\omega) \propto \omega \text{ 对小 } \omega \tag{5-119}$$

如同处理体内那样，低温热力学可用表面德拜模型描述，于是表面对比热的贡献为

$$C_s \propto ST^2 \tag{5-120}$$

比热正比于表面积S和绝对温度的平方，与体内比热正比于T^3不同。对大的表面积与体积比，低温下表面比热可起主要作用。

5.6 实验方法

到目前为止，固体中集体激发或声子的性质是在平衡体系中处理的，并且这个体系与其余世界是隔离的。为了观察这些振动，必须打破这种孤立状况；必须借助声子与物质的相互作用来激发或湮没声子。合适的探针是其能量和动量分布适合于声子的那些粒子(光子、电子、中子、氦原子)。外部产生的声子(超声冲击波或超声波等)也是合适的探针。能量由下式给定：

$$e_{\text{phonon}} = \hbar\omega_j(\boldsymbol{q}) \Longleftrightarrow \begin{cases} E_{\text{photo}} = \hbar ck \\ E_{\text{particle}} = \dfrac{\hbar^2k^2}{2m} \\ E_{\text{ultrasonic}} = \hbar ck \end{cases} \tag{5-121}$$

式中，c 分别表示光速和声速，$k=2\pi\lambda$ 是波矢的长度，λ 是波长。图5-32所示为这些粒子和被研究声子能量动量分布的比较，也就是声子色散。图中央的云粗略地表示了90%的声子研究所感兴趣的典型能量动量范围。有两种重要的例外，一种是常常没有色散的光学声子，因而可作小动量转移的研究，另一种是长波极限下的声学声子，那里色散简化为 $\omega_j(\boldsymbol{q})=c_j(\boldsymbol{q}/q)q$，其中 c_j 为声速[见方程(5-87)]。

·p. 342·

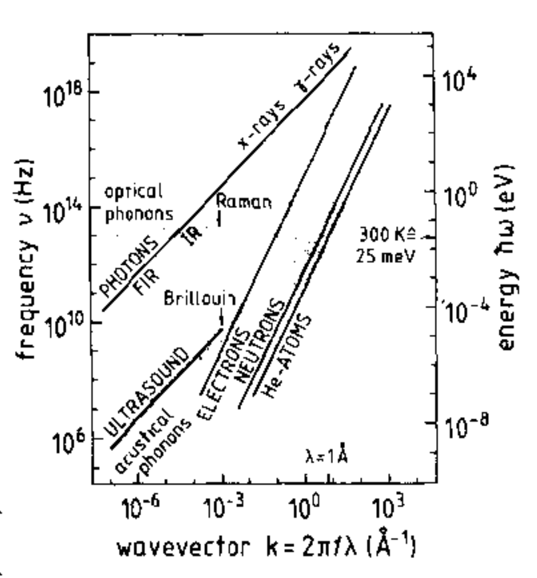


图5-32 作为声子探针用的不同粒子波的能量动量分布。外部产生的超声，其典型速度为3×10^3ms^{-1}。图中所示的云为固体中典型的声子色散区，有两个重要的扩展，即无色散的光学声子和声学声子的长波极限。谱学方法的缩写有 FIR 代表远红外谱，IR 代表红外谱

所有使用光作为相互作用“粒子”的方法，例如远红外谱(FIR)，拉曼谱(RS)，布里渊散射(BS)和 X 射线散射都有缺点，即或者是动量转移，或者是能量转移比主要感兴趣的声子谱超出了几个数量级。尽管如此，这些方法确实常给出精确的和互为补充的信息。例如用红外谱或拉曼谱可较好地研究低 q 范围的光学模式。图5-22就是一个局域模引起的拉曼散射的一个例子。布里渊散射与拉曼散射不同仅在于布里渊散射集中研究低能量转化，所以在连续统体系中与声学声子相互作用。由观察到的声子色散的起始斜率可以测定弹性常数。能量为十分之几 keV 的 X 射线即光子具有与声子波长可比的波长；然而很难测量由于 声子散射引起的几个 meV 的能量转移。尽管入射能量与能量转移间的巨大差别，从 X 射线热漫散射实验还是提取了关于声子的间接的信息(Colella 和 Batterman, 1970)。最近，用背散射技术在可变的散射矢量 $\boldsymbol{Q}$ 下，其能量分辨率已经达到 $\Delta E/E\approx10^{-6}$，这就允许使用 X 射线谱直接测量声子(Dorner 等，1989)。

显然研究声子的最好方法是利用具有某些核子的粒子质量的粒子波，因为它们的色散落入合适的动量能量范围。对热中子，氦以及分子束如 H_2，D_2，Ne，其德布罗意波长[由方程(5-121)中对应的 K 值得到的]与典型声子波长相匹配，其能量范围也与声子能量可相比。由于它们在密集物质中的穿透受限制，氦和分子束是表面声子的极好的探针。慢中子对穿透密集物质有独特的优点，例如当穿透1cm 厚的 Al 板时，热中子束(速度2200ms^{-1})只被吸收1.4%，因而非弹性中子散射(INS)是探测声子的最佳方法。

·p. 343·

对特殊应用还有许多其它的方法。超声测量直接测量声速，并产生弹性常数的最精确的数据。点接触谱测量在液氦温度下金属绝缘体金属隧道结的电流电压特性。声子是通过电子声子耦合被激发出来的，且电压对电流的二阶导数 d^2V/dI^2 正比于声子态密度 $g(\omega)$ 乘以反映电子声子耦合的项。电子能量损失谱(EELS)使用经典散射实验的图解。入射能量≈10eV 的自由电子在晶体表面背散射，可以分析它们的动量和能量转移(分辨率为几个 meV)。由于电子最多穿透晶体几层，因而可得表面激发的信息。

我们将较详细地讨论这些方法中的三种方法：非弹性中子散射，作为研究声子的最多面的方法；X射线背散射谱，随着同步辐射源设施的增加，它将更显重要；以及He散射，作为研究表面声子的非常成功的方法。进一步讨论其它方法可参考Bruesch(1986)的书。

5.6.1 非弹性中子散射

热中子散射之所以在研究固体的集体激发中如此成功是有很多原因的。首先热中子的动量和能量转移正好与典型声子预期的动量和能量范围相匹配。中子布里渊散射(Suck，1991)的低动量转移低达$Q\approx3\times10^{-2}$ Å^{-1}。在与布里渊区大小同数量级的动量转移中，可测量小到1μeV一直到几百meV的能量转移。其次，中子散射直接观察时空中的粒子相关函数。"直接"这两个字是有条件的，即散射实验观察的是相关性的空间和时间的傅里叶变换。第三，中子不带电荷，因此在很多固体中容易穿透几个厘米。所以一般地可以忽略表面效应，探测的是真实的体内性质。可以实现所有各种复杂的样品环境，例如高压(高达100kbar)，低温与高温(μK到几个10^3K)。最后，中子的散射截面对不同的元素没有一般的倾向性，并且足够大以使得可研究所有的元素，而X射线散射适合于重原子，因为它的截面有Z^2关系(Z为原子序数)。特别重要的是中子是在原子核处散射的，也就是对同一元素的不同种同位素可以发生截面的大的差异。

中子原子核相互作用的强度用散射长度b来描写，它一般是一个复数量，其虚部给出了吸收(在这里不讨论)，而其实部给出了原子核的弹性散射。它在同位素间变化很大，如果原子核的自旋不为零，它还依赖于中子和原子核的自旋是平行还是反平行的。即使对单元素样品，原子核的散射长度是不同的，在散射体积内是随机分布的，所以中子感受到的样品体积内，由一点到另一点的散射能力是不同的。只有在每一个个别散射中心的散射长度中，对所有散射者是共同的部分，能够贡献于入射中子平面波的干涉效应。这部分称为相干散射长度$\bar{b}$，并且对应于所有b的平均值。另一方面，非相干散射长度是各个b的偏差的方均根值：

$$b_{\text{inc}}=\sqrt{\overline{|b-\bar{b}|^2}}=\sqrt{\overline{b^2}-(\bar{b})^2} \tag{5-122}$$

按定义波函数的非相干散射部分没有包含不同散射中心间的相关性的信息。定义截面$\sigma_{\text{coh}}=4\pi(\bar{b})^2$和$\sigma_{\text{inc}}=4\pi b_{\text{inc}}^2$将会是方便的。在慢中子波长范围内相干和非相干散射截面，在一级近似中与波长无关。引起中子俘获的吸收截面一般是小的，在有兴趣的能量范围中随中子波长而线性增加。对低中子能量处共振吸收的同位素是例外，著名的例子是Cd在175meV处的共振。

•p. 344•

我们用与X射线的比较来结束。对X射线来说，与散射长度相似的量是原子散射因子。它与散射长度不同，它依赖于散射矢量或散射角，因为散射X射线的电子云的尺寸与X射线波长是可比的。然而b从一个同位素到另一个同位素是随机变化的，甚至可能改变它的符号，而X射线原子散射因子却随原子中的电子数而单调地增加。

为了实用的目的，重复一下中子波的某些基本量是有助的。波矢为$\boldsymbol{k}$，中子质量$m=9.396\cdot10^8\text{eV}/c^2$的中子能量是由德布罗意关系(5-121)给定的。有时将这关系用中子波长改写为下式是有用的。

$$E(\mathrm{meV}) = \frac{81.8055}{[\lambda(\mathring{A})]^2} \qquad (5\text{-}123)$$

在室温(300K)热平衡的中子有能量 $E \approx 25\mathrm{meV}$, $\lambda = 1.8\mathring{A}$ 或 $v = 2200\mathrm{m/s}$,因此从热减速器出来的中子将在这个能量值达到最大并成峰状。

中子谱有一个严重的缺点:中子源是一个大型的费钱的实验设施,并且其通量小。目前可用的两种中子源是核反应堆和散裂源。然而核反应堆提供一个连续的中子流,而散裂源送出中子脉冲,它是由驱动它们的加速器的通量的脉冲结构决定的。

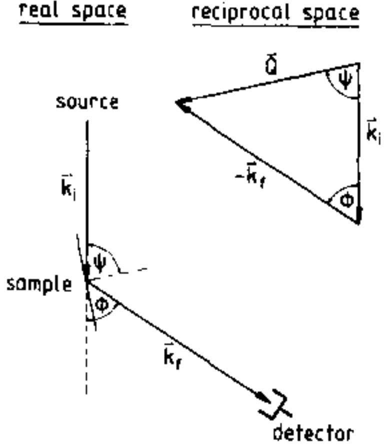


图5-33 左部和右部分别为真实空间和倒易空间中的散射矢量

1971年劳厄-朗之万研究所的高通量反应堆(HFR)在法国格勒诺布尔落成,在减速器中约为 1.2×10^{15} 热中子/$(\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s})$,是世界上主要的中子源(Yellow Book, 1988),较近几年散裂源得到重视。在英格兰的卢瑟福-阿普顿实验室(ISIS),设计强度为 4×10^{16} 快中子/$(\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s})$,重复频率为50Hz,脉冲宽度从1到100μs 之间变化,是主要的设施。

5.6.1.1 非弹性散射截面

在散射实验中,入射的和散射的中子波分别以波长 $\boldsymbol{k}_i$ 和 $\boldsymbol{k}_f$ 来描绘。动量的改变或散射矢量为 $\boldsymbol{Q}$,能量转移为 $\hbar\omega = E_i - E_f$,于是如图5-33所示,分别有

$$\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_f \qquad (5\text{-}124)$$

以及

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m}(k_i^2 - k_f^2) \qquad (5\text{-}125)$$

在这里我们采用惯例,即当样品获得能量时,能量转移为正。由于这个原因,$\boldsymbol{Q}$ 也有与大多数衍射实验所定义的相反的符号。在一个给定体积和能量元内测量被散射的中子数,并用

·p. 345·

入射中子流归一化。于是散射强度用双微分截面来描写

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega \mathrm{d}E_f} = \frac{\left[\begin{array}{c}\text{能量范围在 } E_f \text{ 和 } E_f + \mathrm{d}E \text{ 之间每秒} \\ \text{散射到体积元 } \mathrm{d}\Omega \text{ 内的中子数}\end{array}\right]}{[\text{能量范围}(E_f, E_f + \mathrm{d}E) \text{ 内的入射中子流}]} \qquad (5\text{-}126)$$

对于非弹性相干散射以及谐和近似可得到

$$\left.\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega \mathrm{d}E_f}\right|_{\mathrm{coh}}^{\mathrm{inel}} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{ll'} \overline{b}^{l} \, \overline{b}^{l'} e^{[-w^l(\mathbf{Q}) - w^{l'}(\mathbf{Q})]} \cdot e^{-i\mathbf{Q}(\mathbf{X}^l - \mathbf{X}^{l'})} [e^{\langle \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}^l(0) \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}^{l'}(t) \rangle} - 1] e^{i\omega t} \mathrm{d}t$$

(5-127)

(Lovesey, 1987)。

前因子包含一个运动学项 $\frac{k_f}{k_i}$。在积分中的函数描述了样品中原子的结构的 $[e^{-i\mathbf{Q}(\mathbf{X}^l - \mathbf{X}^{l'})}]$ 和动力学的 $[\langle \boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{u}^l(0) \boldsymbol{Q} \cdot \mathbf{u}^{l'}(t) \rangle]$ 性质,表明了空间和时间行为间的相关性。e^{-W^l} 项描写了由德拜-沃勒因子引起的强度损失,其中的德拜-沃勒因子是由原子的均方位移方程(5-67)决定的

$$W(\boldsymbol{Q}) = \frac{1}{2}\sum_{\alpha}\langle[Q_\alpha u_\alpha^l]^2\rangle \tag{5-128}$$

如果我们将含有位移相关函数的指数展开，第一非零项描写了单声子散射$\langle \boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{u}^l(0)\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{u}^{l'}\cdot(t)\rangle$，第二项描写了两声子散射，等等。由较高级声子激发的相关性在大多实用场合可以忽略。对于周期点阵，方程(5-127)可用转变到 $\boldsymbol{q}$ 空间进行简化。利用布拉格条件

$$\left|\sum_l e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{x}^l}\right|^2 = N\frac{(2\pi)^3}{V_c}\sum_{\tau}\delta(\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{\tau}) \tag{5-129}$$

以及方程(5-11)及(5-27)，用平面波描写位移，则相干截面变为

$$\left.\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right|_{\text{coh}}^{\text{1phonon}} = \frac{k_f}{k_i}\frac{2\pi}{V_c}\cdot\sum_{\tau}\sum_{q,j}\delta(\boldsymbol{Q}\pm\boldsymbol{q}-\boldsymbol{\tau})\,|\hat{G}(\boldsymbol{Q},\boldsymbol{q},j)|^2F_j(\boldsymbol{q},\omega) \tag{5-130}$$

其中结构因子(不要误解为以前定义过的格林函数)为

$$\hat{G}(\boldsymbol{Q},\boldsymbol{q},j) = \sum_{\mu}^{\text{unitcell}}\bar{b}_\mu\cdot e^{[-W_\mu(Q)+iQx^\mu]}\frac{\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{e}^\mu(\boldsymbol{q},j)}{\sqrt{M^\mu}} \tag{5-131}$$

且动力学响应函数为

$$F_j(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{1}{2\omega_j(\boldsymbol{q})}\left\{n[\omega_j(\boldsymbol{q})]+\frac{1}{2}\mp\frac{1}{2}\right\}\cdot\delta[\omega\pm\omega_j(\boldsymbol{q})] \tag{5-132}$$

声子占有由 $n(\omega)$ 给定，上下符号描写了由散射中子波引起的声子湮没和声子产生。在 $T\to 0$ 的极限下，只有声子产生是可能的。δ 函数保证动量和能量守恒。

在响应函数中引入一个衰减常数可以计及限制声子寿命的非谐效应和其它效应，见方程(5-105)。在最低级近似中，洛伦兹线形取代 δ 函数。详情见 Lovesey(1987)。

•p. 346•

5.6.1.2 选择定则和不同的布里渊区

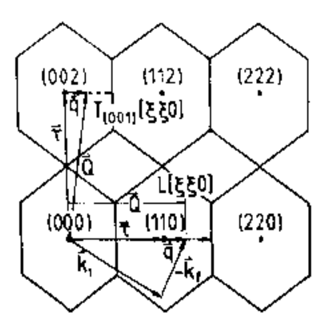
动量和能量守恒[方程(5-130)和(5-132)中的 δ 函数]以及标量积 $\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{e}^\mu(\boldsymbol{q},j)$ 决定了在四维的 $\boldsymbol{Q}$-ω 空间中何处可以观察到具有特定极化的声子。让我们考察一个选定的 $\boldsymbol{q}$ 值。根据色散关系 $\omega_j(\boldsymbol{q})$，只可能有不连续的能量；在单原子点阵的最简单的情况，只允许有2个横向极化(T)和一个纵向极化(L)的激发。但这只有当标量积 $\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{e}^\mu(\boldsymbol{q},j)$ 为有限值时才能测量到。后者的限制用来决定所测声子组的极化，例如图5-34。在 b. c. c. 的($1\bar{1}0$)面 $\boldsymbol{Q}$ 可能指向(002)，并改变步长，从(002)到布里渊区边界的$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}2\right)$。于是能量在倒易空间中的每一点扫描就测量了一个在[001]方向，极化为 $\boldsymbol{e}_{\text{trans}}$ 的横向声子，因为 $\boldsymbol{Q}$ 粗略地平行于[001]；传播是在[ζζ0]方向，因为 $\boldsymbol{q}$ 的改变沿[110]。垂直于 $T_{[001]}$[ζζ0]的极化在这个面上不能测出，因为不存在[$\bar{1}$10]方向。但在(001)面中可以测量 $T_{[\bar{1}10]}$[ζζ0]分支，另一方面，$T_{[001]}$[ζζ0]分支是测不到的。

为了排除其它极化的贡献，实际上对横向极化声子将 $\boldsymbol{Q}$ 和 $\boldsymbol{q}$ 尽可能的垂直。测量纵向极化声子的条件限制较少；$\boldsymbol{Q}$ 和 $\boldsymbol{q}$ 必须平行，因为 $\boldsymbol{q}\|\boldsymbol{e}_{\text{long}}$。在这种情况下，不必要知道对散射面的单晶的整个取向。因为 $\boldsymbol{Q}$ 总是从原点出发，在散射面内有想要的纵向极化声子的方向就够了。图5-34指出在($1\bar{1}0$)面可测得纵向极化 L[ζζ0]分支，在(001)面以及所有包含<110>方向的其它面内也能测得。由于极化矢量仅沿主要对称方向如[001]，[110]和[111]有确定值，$\omega_j(\boldsymbol{q})$ 常沿这些传播方向来测量，并从一个 $\omega_j(\boldsymbol{q})$ 的模型描述来推断在整

个倒易空间中的色散。

·p. 347·

除了测量给定模式 $\omega_j(\boldsymbol{q})$ 的频率，也能测量极化矢量或者一种模式的原子位移的方向。为了这一目的，必须在不同的 $\boldsymbol{Q}$ 在同一传播矢量 $\boldsymbol{q}$ 测量给定声子 $\omega_j(\boldsymbol{q})$ 的强度。于是本征矢量 $\boldsymbol{e}(\boldsymbol{q},j)$ 的分量可将理论强度即结构因子(5-131)拟合于观察强度来求得。在混合极化的情况，即声子强度至少比布拉格强度弱3个数量级，这个费时的过程可能是确切地测定极化矢量的唯一方法。



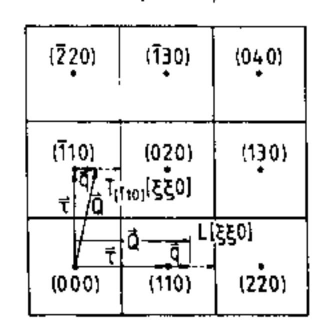


图5-34 b.c.c.点阵的倒易点阵面。图中表示高对称方向上观察横向极化(T)和纵向极化(L)声子的条件(k_i,k_f:为入射和散射中子波矢;Q:散射矢量;$q=Q-\tau$:在简约布里渊区中的声子波矢)

5.6.1.3 三轴谱仪(TAS)

为了测量中子双微分散射截面，在单色中子束被(单晶)样品散射后，必须分析中子的能量和动量转移。方向是用真实空间中样品和探测器的位置决定的(见图5-33)；入射及散射束的能量或波长可用两种方法测定：

(i)用飞行时间技术(TOF)测定中子的速度

(ii)选择一个波长 λ，利用一个(不同)单晶的布拉格反射

$$n\lambda = 2d\sin\Theta \tag{5-133}$$

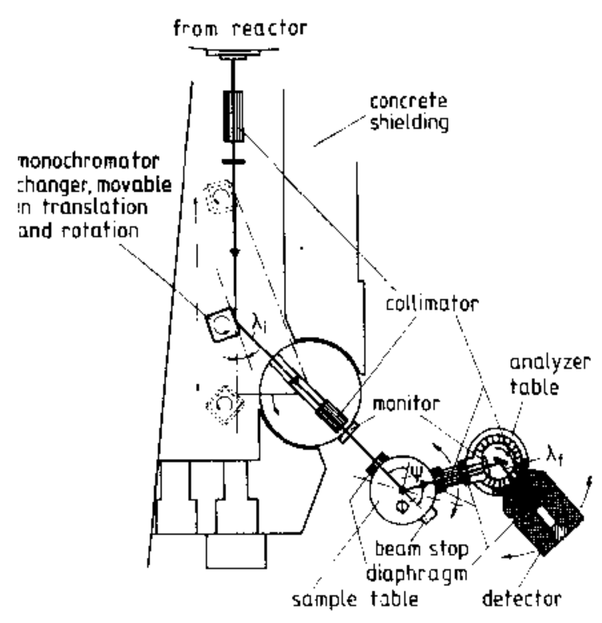


图5-35 在格勒诺布尔的高通量反应堆的热三轴谱仪 IN8的简图

要注意的是用探测器本身直接测定中子能量是不实际的，因为探测过程总是基于涉及 10^4-10^6eV 能量范围的核反应的，这个能量太大以致不能分离出 10^{-3} eV 的声子能量。基于第二种方法的三轴谱仪是测量单晶中不连续声子的最多用的仪器。飞行时间技术较适合于测量基本量，例如声子态密度或无序体系中的激发。

·p. 348·

自从第一台三轴谱仪由 Brockhouse (1961)建立起，基本原理没有改变，它的轮廓示于图5-35中。中子沿着一个引束管通过源的屏障，利用设置单晶的布拉格角 Θ_m 来选择一个波长 λ_i，并以 $2\Theta_m$ 角射向样品。围绕初级谱仪区的防护材料

至少要1m 厚以防止从反应堆来的快中子和 γ 辐射。入射单色中子流由样品前的可穿透计数器监测。为便捷单晶样品的取向，样品置于测角台上，它允许在散射面内旋转，并可在垂直于旋转轴的两个方向上倾斜。因此晶体可以相对于 $\boldsymbol{k}_i$ 取向成一个角 Ψ(见图5-33)。散射中子以一个角度 ϕ 射入次级谱仪。次级谱仪利用适当设置交角为 Θ_a 的布拉格晶体，并且探测器在$2\Theta_a$ 角的方向，来分析能量。目前使用“黑”的^{3}He 探测器，对慢中子长波带其效率接近于1。

沿着中子路径的水平准直器用作控制能量和 Q 的分辨率。以增加发散为代价，利用弯曲的单色器和分析器，中子可以聚焦到样品和(或)探测器。大多数三轴谱仪单色器使用垂直聚焦。

三轴谱仪的效率关键地取决于恰当地选择单色器和分折器晶体。在样品和探测器中有足够的强度要求晶体有高的反射，足够大的镶嵌展开以及可忽略的初级消光效应(Freund 和 Forsyth，1979)。增加强度往往以能量和 Q 空间中的分辨率为代价。能量分辨率依赖于单色器的 $\Delta d/d$ 以及束的发散 $\Delta\Theta$，后者在小 Θ 时是主要项。

$$\Delta E/E = 2(\Delta d/d + \Delta\Theta\cot\Theta) \tag{5-134}$$

最常使用的单色器是热解石墨(PG)，它有层状结构，高反射、大的镶嵌展开和特别大的点阵间距 $c=6.71$ Å。铜也常用，由于它可裁制镶嵌展开(Freund，1975)。有时用锗或硅的(111)反射，因为(222)反射的结构因子为零，所以完全消除了 $\lambda/2$混杂。

三轴谱仪的特征参数($\boldsymbol{k}_i$,$\boldsymbol{k}_f$,ϕ,Ψ)的数目比散射过程的变量的数目大。典型地 $\boldsymbol{k}_i$ 或者 $\boldsymbol{k}_f$ 保持固定，而4维 $\boldsymbol{Q}$-$\hbar\omega$ 空间中以常数 $\boldsymbol{Q}$ 和变量$\hbar\omega$ 在2维部份扫描，反之亦然。由分辨率的考虑来选择两个扫描变量 $\boldsymbol{Q}$ 和$\hbar\omega$ 中的哪一个保持固定。在 $\boldsymbol{Q}$-$\hbar\omega$ 空间中分辨率函数是卵形的，并常倾斜。依赖于色散如何切割分辨率函数，椭球强度被聚焦或散焦入探测器。当今分辨率函数的模拟程序是标准三轴谱仪的一部分，应该加以考虑以便优化测量部署。进一步详情参考 Dorner(1982)的书。

5.6.1.4 非相干非弹性散射截面

与相干情况[方程(5-130)]相似，对一个 Bravais 格子，单声子非相干散射截面为

$$\left.\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E_f}\right|_{\mathrm{incoh}}^{\mathrm{1phonon}} = \frac{k_f}{k_i}\sum_{\mu}^{\mathrm{unitcell}}(b_{\mathrm{inc}}^{\mu})^2 \mathrm{e}^{[-2W^{\mu}(Q)]}\frac{1}{M^{\mu}} \cdot \sum_{q,j}|\boldsymbol{Q}\boldsymbol{e}^{\mu}(\boldsymbol{q},j)|^2\frac{1}{\omega_j(\boldsymbol{q})} \cdot [n(\omega_j(\boldsymbol{q})) + 1/2 \mp 1/2]\delta(\omega \pm \omega_j(\boldsymbol{q})) \tag{5-135}$$

正如相干情况那样，能量守恒由 δ 函数给出，图中的上下符号，当得到能量时取下面符号，当失去能量时取上面符号，但在方程(5-135)中没有动量守恒。因此，非相干散射仅给出声子模式数作为能量的函数的信息，而不是色散关系本身的信息。一般地，不同原子核的 $|\boldsymbol{Q}\boldsymbol{e}^{\mu}(\boldsymbol{q},j)|^2$和 $\mathrm{e}^{[-2W^{\mu}(Q)]}$是不可能估计的，因此它们相对的贡献不能分离。

•p. 349•

对 Bravais 点阵，方程(5-135)简化为

$$\left.\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E_f}\right|_{\mathrm{incoh}}^{\mathrm{1phonon}} = \frac{k_f}{k_i}b_{\mathrm{inh}}^2\mathrm{e}^{[-2W(Q)]}\frac{1}{M}$$

$$\cdot \sum_{q,j} |Qe(q,j)|^2 \frac{1}{\omega_j(q)} \tag{5-136}$$
$$\cdot [n(\omega_j(q)) + 1/2 \mp 1/2]\delta(\omega \pm \omega_j(q))$$

和式可用声子态密度 $g(\omega)$ 即方程(5-48)来表示，而标量积 $|Qe(q,j)|^2$ 对一给定能量用它的平均值代替。所以测量非相干单声子散射截面可用来直接测定布拉非点阵的声子态密度 $g(\omega)$

$$\left.\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right|_{incoh}^{1phonon} = \frac{Nb_{inc}^2}{2M}\frac{k_f}{k_i}Q^2 \tag{5-137}$$
$$\cdot e^{[-2W(Q)]}\frac{g(\omega)}{\omega}[n(\omega_i(q)) + 1/2 \mp 1/2]$$

实际使用这个方程限制在几种情况。非相干截面必须比相干截面大，确信在观察散射定律中非相干散射是真正的主导过程。含有氢的体系是非常合适的，因为 $\sigma_{incoh}/\sigma_{coh}=79.7/1.76=45.3$。金属如 V，Co，Ni 也是合适的，它们都有 $\sigma_{incoh}\approx 5$barn，但只有 V 是实用的，因为 $\sigma_{coh}\approx 0$barn。原则上，用中子自旋分析有可能分离非相干散射强度，但这是以牺牲中子强度为代价的，所以很少使用。

非相干非弹性散射在测定如玻璃那样的高度无序体系的振动谱中是有实际重要性的。平移对称性不存在或至少极大的搞乱了。非相干非弹性强度分布，即 Q 平均谱是一个决定振动行为的有用的量。这样的无序体系一般为多组分体系，在谐和近似中方程(5-137)简化为

$$\left.\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right|_{incoh}^{1phonon} = \frac{k_f}{k_i}\frac{Q^2}{6}\sum_{\mu}^{components}\frac{N^\mu}{N}\frac{(b_{inc}^\mu)^2}{M^\mu} \tag{5-138}$$
$$\cdot e^{[-2W^\mu(Q)]}\frac{g^\mu(\omega)}{\omega}\left[n(\omega_i(q)) + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}\right]$$

μ 在这里表示非晶体系中不同的组分，它们具有不同的非相干截面。在没有平移对称时，q 不再有定义，必须用 Q 来代替，而遍及标量积 $|Qe(q,j)|^2$ 之和由一个平均 $Q/3$ 以及对组分 μ 的加权态密度

$$g_\mu(\omega) = \sum_j |e^\mu(q,j)|^2\delta(\omega \pm \omega_j) \tag{5-139}$$

来取代。

从实际的观点看还遗留有问题，即大多数非晶体系不是非相干散射体，而是相干散射体。于是对这些低能激发常作的一个近似是，在散射角的一个大范围里取平均相干信号，并借助于一个非相干散射去解释它，也就是说应用了方程(5-138)(见 Lovesey，1987)。另一种近似方法是将无序体系的低频相干散射分解为能量相关部分和 Q 相关部分(Buchenau，1985；Dianoux，1989)。

5.6.1.5 飞行时间谱

飞行时间(TOF)谱仪对测量无序体系中非弹性非相干散射是最有效的。在这里散射的中子能量是由在已知距离内中子波包的飞行时间所测定的。这个方法既可用在初级也可用在次级谱仪中。飞行时间谱仪和布拉格散射晶体在谱仪中是兼备的。

·p. 350·

在飞行时间谱仪中，探测器在散射面内固定位置上延展一个大范围。因为中子在一个固定的散射角 ϕ 被计数，其强度计录为 $I(\phi,\omega)$，而不是 $I(\boldsymbol{Q},\omega)$，这意味在给定探测器位置 ϕ 处 $\boldsymbol{Q}$ 随能量转移而改变。联立方程(5-124)与(5-125)并消去 k_f，可得

$$2 - 2(1 - \hbar\omega/E_i)^{1/2}\cos\phi - \hbar\omega/E_i = Q^2/k_i^2 \tag{5-140}$$

对一给定入射能量 E_i，这一方程产生可能的能量转移作为 Q 的函数的一个曲线簇。图5-36表示冷中子，暖中子，热中子的一个例子，其能是分别为 $E_i=5,25,100\text{meV}$。

冷中子用来研究在范围10^{-2}到10meV 内的低能激发，但如图5-36所指出的那样，这仅在能量损失中才有可能，因为入射中子已经太冷以致不能产生声子。暖中子或热中子主要处于正的能量转移区，它们的使用是以能量分辨率为代价的。通常中子在一个不变的时间间隔内在探测器中计数，也就是测量 $\mathrm{d}^2\sigma/(\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}t)$。利用关系式

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E_f} = \frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}t}\frac{1}{m}\frac{(t-t_0)^3}{d_0^2} \tag{5-141}$$

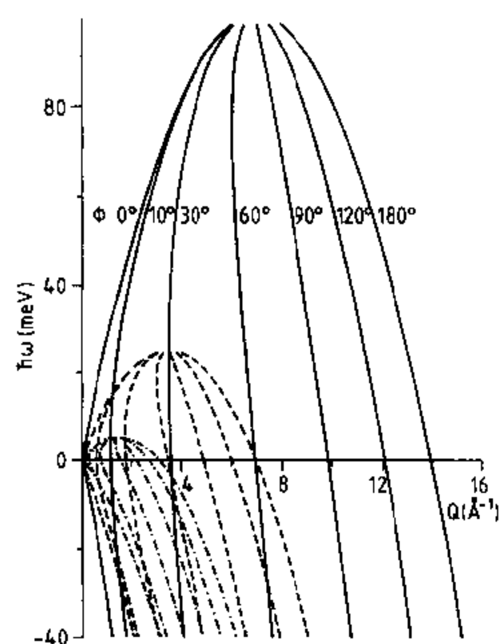


图5-36 入射中子能量为 E_i，可能得到的能量转移$\hbar\omega$和散射矢量 Q 的轨迹。点划线代表冷中子(5meV)，虚线代表暖中子(25meV)，实线代表热中子(100meV)。不同的曲线表示由单个 E_i 不同的散射角 ϕ 造成的

式中，d_0是飞行距离，$(t-t_0)$是飞行时间，测量强度就可转换为正比于散射定律的强度。

·p. 351·

5.6.2 X 射线背散射

正如以前提及的那样，X 射线有一个布里渊区尺寸数量级的动量转移，但入射能量为几个10keV，这使它很难测量在几个 meV 数量级的典型声子的能量转移。然而最近利用背散射技术，其能量分辨率已达到 $\Delta E/E\approx10^{-6}$(Dorner 等，1989；Burkel，1991)。这个技术使用了下述事实，即根据方程(5-139)，对散射角 $\Theta=90°$来说不论束发散 $\Delta\Theta$ 有多大，$\Delta E/E$ 纯粹由晶体质量 $\Delta d/d$ 所决定。

能量分辨率达 $\Delta E/E\approx10^{-6}$的背反散谱仪最好置于同步辐射源；标准 X 射线管强度太弱。其原理示于图5-37中。双晶体单色器预选一个小波长带，以减少无位错 Si 或 Ge 的球面弯曲单色器上的热负荷。分析器可以在散射面内转动，是由相似的弯曲晶体组成的，它将分析束聚焦进入探测器。几何约束不允许达到背散射条件，故选择大距离，以便与背散射的偏差尽可能小。声子组用改变分析器温度和散射几何来扫描。利用改变分析器温度，就改变了点阵参数，因而也改变了被分析的波长。

尽管 X 射线背散射的能量分辨率仍然低于中子谱，但它可以填补 Q-$\hbar\omega$ 空间中高能量转移及低 Q 的空隙。

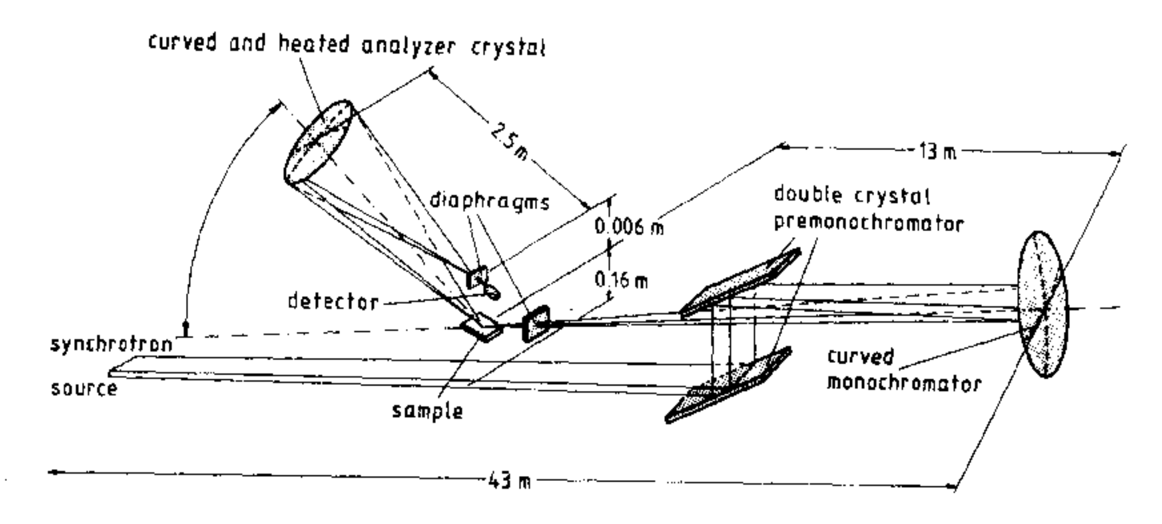


图5-37　在汉堡的X射线背散射谱仪INELAX的简图。
光阑用来减小背景辐射及避免成像宽化(Dorner 等,1989)

5.6.3　非弹性He散射

He原子是研究表面声子的理想探针(Feuerbacher,1980;Toennis,1991)。正如中子那样,动量转移在布里渊区尺寸范围,氦束的能量在表面声子能量的数量级。

图5-38为He飞行时间谱仪的示意图。一个"自由喷射束"源从一个压力室(≈200At.)通过一个喷咀系统喷射出一束高单色性的He束,其能量扩展在$\Delta E/E=0.7\%\sim 2\%$范围。由于氦束的能量只依赖于温度,能量限制由所能实现的温度而定。其次,单色氦束通过一个极快旋转的断续器,提供一个在μs范围的脉冲长度。利用由断续器触发启动的飞行时间谱对在样品表面的氦束作能量分析。为了提供与初级谱仪同数量级的能量分辨率(≈0.2meV),需要数量级为1到2m的飞行路径。常规的质谱仪作为探测器,与其它谱学方法相比,这允许有一个大的计数范围。通常测量10计数/秒与10^7计数/秒间的强度。很显然,低背景计数以及非常清洁的样品表面要求优良的分级抽气系统。这个原因以及大的飞行距离等实际原因,导致采用一个90°固定散射角的体系几何。

·p.352·

用一个平行于y轴的倾斜以及围绕样品表面法线z轴的转动,就可能进入倒易空间中不同的地方。通常选择一种平面散射几何,其中散射束是在由入射束和表面法线组成的平面中(见图5-38)。

5.7　展　望

虽然点阵动力学至今是一门古老的研究科目,未来仍预期有持续的进展。如今已经对大多数简单晶体,至少对它们的室温相测定了声子。另一方面,理论计算则落在后面。即使对简单晶体,在大多数情况不了解定量的非谐性质。非谐性是理解相变的必不可少的要素。既需要理论数据,也需要实验数据。

愈来愈多的努力朝向较复杂的结构,一个典型例子是大量研究高T_c超导的振动性

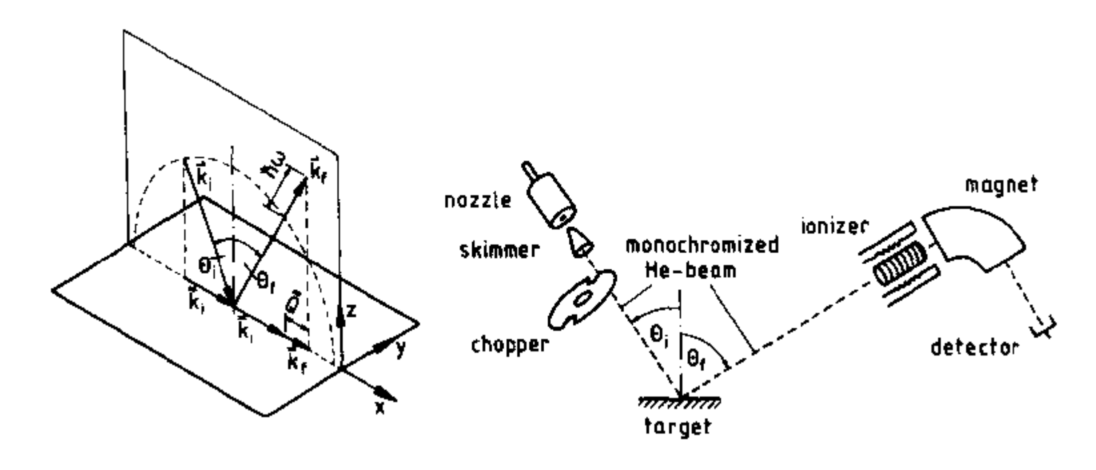


图5-38 左边：表面散射动量守恒示意图。对平面散射几何，k_i 和 k_f 在表面上的投影是平行的。右边：He 散射谱仪的布局

质。那里声子提供了结构性质的重要信息，当然，在基于电子-声子相互作用的所有解释中，声子是至关重要的因素。目前处于注意中心的另一类物质是非晶固体和玻璃。未来在研究“新”材料，例如富勒球(Fullerenes)中，声子研究也无疑将起主要作用。

新技术的发展为研究振动性质开阔了新的林荫大道。原位晶体生长技术使得人们能够研究新的相。分子束的散射引发了不断增长的表面研究。新的同步辐射源为进入目前难以到达的区域打开了窗户。

·p. 353·

当今趋势的发展可从上一届声子会议的会议文集中得到，列在参考文献的最后。

5.8 参考文献

Aharon, S., Brokman, A. (1991), *Acta Metall. Mater.* *39*, 2489.

Alexander, S., Orbach, J. (1972), *J. Phys. (Paris) 43*, 1.

Anderson, P. W., Halperin, B. I., Varma, C. M. (1972), *Philos. Mag. 25*, 1.

Barron, T. H. K., Klein, M. L. (1974), in: *Dynamical Properties of Solids 1:* Horton, G. K., Maradudin, A. A. (Eds.). Amsterdam: North Holland, p. 205.

Bechthold, P. S., Kettler, U., Schober, H. R., Krasser, W. (1986), *Z. Phys. D: At. Mol. Clusters 3*, 263.

Beck, H. (1975), in: *Dynamical Properties of Solids 2:* Horton, G. K., Maradudin, A. A. (Eds.). Amsterdam: North Holland, p. 205.

Beg, M. M., Nielsen, M. (1976), *Phys. Rev. B 14*, 4266.

Bilz, H., Kess, W. (1979), *Phonon Dispersion Relations in Insulators.* Berlin: Springer Verlag.

Born, M., Huang, K. (1954), *Dynamical Theory of Crystal Lattices.* Oxford: Clarendon Press.

Brockhouse, B. N. (1961), in: *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids.* Vienna: IAEA, p. 113.

Brovman, E. G., Kagan, Y. M. (1970), *Sov. Phys.-JETP 30*, 883.

Brovman, E. G., Kagan, Y. M. (1974), in: *Dynamical Properties of Solids*, Vol. 1: Horton, G. K., Maradudin, A. A. (Eds.). Amsterdam: North Holland, p. 191.

Brüesch, P. (1982, 1986, 1987), *Phonons: Theory and Experiments I, II, III.* Berlin: Springer-Verlag.

Buchenau, U. (1985), *Z. Phys. B 58*, 181.

Buchenau, U., Prager, M., Nücker, N., Dianoux, A. J., Ahmad, N., Phillips, W. A. (1986), *Phys. Rev. B 34*, 5665.

Buchenau, U., Galperin, Yu. M., Gurevich, V. L., Schober, H. R. (1991), *Phys. Rev. B 43*, 5039.

Buchenau, U., Monkenbusch, M., Reichenauer, G., Frick, B. (1992), *J. Non-Cryst. Solids* (in print).

Buda, F., Chiarotti, G. L., Car, R., Parinello, M. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 294.

Burkel, E. (1991), *Inelastic Scattering of X-rays with very High Energy Resolution, Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 125. Berlin: Springer.

Butler, W. H., Smith, H. G., Wakabayashi, N. (1977), *Phys. Rev. Lett. 39*, 1004.

Car, R., Parinello, M. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 2471.

Chesser, N. J., Axe, J. D. (1974), *Phys. Rev. B 9*, 4060.

Cochran, W. (1959), *Proc. R. Soc. London A 253*, 260.

Cochran, W., Cowley, R. A. (1962), *J. Phys. Chem. Solids 23*, 447.

Cohen, M. L., Heine, V. (1970), in: *Solid State Phys.:* Seitz, F. D., Turnbull, D., Ehrenreich, H. (Eds.). *24*, 38.

Colella, R., Batterman, B. W. (1970), *Phys. Rev. B 1*, 3913.

Cowley, E. R. (1983), *Phys. Rev. B 28*, 3160.

Cowley, E. R., Horton, G. K. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 789.

Czachor, A. (1980), *Phys. Rev. B 21*, 4458.

Day, M. A., Hardy, J. R. (1985), *J. Phys. Chem. Solids 46*, 487.

Dederichs, P. H., Zeller, R. (1980), *Point Defects in Metals II, Springer Tracts in Modern Physics 87.* Berlin: Springer.

Devreese, J. T., Van Camp, P. E., Van Doren, V. E. (1985), in: *Electronic Structure Dynamics and Quantum Structural Properties of Condensed Matter:* Devreese, J. T., Van Camp, P. V. (Eds.). New York: Plenum.

Dianoux, J. (1989), *Philos. Mag. B 59*, 17.

Dick, B. G., Overhauser, A. W. (1958), *Phys. Rev. 112*, 90.

Dickey, J. M., Paskin, A. (1969), *Phys. Rev. 188*, 1407.

Diehl, H. W., Leath, P. L., Kaplan, T. (1979), *Phys. Rev. B 19*, 5044.

Dorner, B. (1982), *Coherent Inelastic Neutron Scattering in Lattice Dynamics, Springer Tracts in Modern Physics 93.* Berlin: Springer.

Dorner, B., Burkel, E., Illini, T., Peisl, J. (1989), in: *Phonons '89:* Hunklinger, S., Ludwig, W., Weiss, G. (Eds.). Singapore: World Scientific, p. 1405.

Elliot, R. J., Krumhansl, J. A., Leath, P. L. (1974), *Rev. Mod. Phys. 46*, 465.

Feuerbacher, B. (1980), in: *Vibrational Spectroscopy of Adsorbates, Springer Series in Chemical Physics 15.* Berlin: Springer.

Fischer, K., Bilz, H., Haberkorn, R., Weber, W. (1972), *Phys. Status Solidi (b) 54*, 295.

Freund, A. (1975), *Nucl. Instruments & Methods 124*, 93.

Freund, A., Forsyth, J. B. (1979), in: *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 15, *Neutron Scattering:* Kostorz, G. (Ed.). London: Academic Press, p. 461.

Gilat, G., Raubenheimer, L. J. (1966), *Phys. Rev. 144*, 390.

Gurevich, V. L. (1986), *Transport in Phonon Systems.* Amsterdam: North Holland.

Haydock, R., Heine, V., Kelly, M. J. (1972), *J. Phys. C 5*, 2845.

Heiming, A., Petry, W., Trampenau, J., Alba, M., Herzig, C., Schober, H. R., Vogl, G. (1991), *Phys. Rev. B 43*, 10948.

Heiroth, M., Buchenau, U., Schober, H. R., Evers, J. (1986), *Phys. Rev. B 34*, 6681.

Herring, C. (1954), *Phys. Rev. 95*, 954.

Ho, K. M., Fu, C. L., Harmon, B. N. (1984), *Phys. Rev. B 29*, 1575.

Horner, H. (1974), in: *Dynamical Properties of Solids 1:* Horton, G. K., Maradudin, A. A. (Eds.). Amsterdam: North Holland, p. 451.

Horton, G. K., Cowley, E. R. (1987), in: *Physics of Phonons:* Paskiewicz, T. (Ed.). Berlin: Springer. p. 50.

Horton, G. K., Maradudin, A. A. (Eds.) (1974-91), *Dynamical Properties of Solids*, Vols. 1 - 6. Amsterdam: North Holland.

Hui, J. C. K., Allen, N. R. (1975), *J. Phys. C 8*, 2923.

Hunklinger, S., Raychaudhuri, A. K. (1986), in: *Progress in Low Temperature Physics*, Vol. IX: Brewer, D. F. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, p. 265.

Jepsen, O., Anderson, O. K. (1971), *Solid State Commun. 9*, 1763.

Kamitakahara, W. A., Shanks, H. R., McClelland, J. F., Buchenau, U., Gompf, F., Pintschovius, L. (1984), *Phys. Rev. Lett. 52*, 644.

Karpov, V. G., Klinger, M. I., Ignat'ev, F. N. (1983), *Sov. Phys.-JETP 57*, 439.

Keating, P. N. (1966), *Phys. Rev. 145*, 637 and *149*, 674.

Klemens, P. G. (1955), *Proc. R. Soc. London A 68*, 1113.

Klemens, P. G. (1958), in: *Solid State Physics*: Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). New York: Academic Press.

Krebs, K. (1964), *Phys. Lett. 10*, 12.

Kress, W. (1983), in: *Landolt-Börnstein*, Vol. III/13b: Hellwege, K. H., Olsen, J. L. (Eds.). Berlin: Springer Verlag.

Kress, W. (1987), *Phonon Dispersion Curves up to 1985*, Physics Data. Karlsruhe: Fachinformationszentrum Karlsruhe.

Kress, W., de Wette, F. W. (Eds.) (1991), *Surface Phonons*. Berlin: Springer Verlag.

Krumhansl, J. A., Mathews, J. A. D. (1968), *Phys. Rev. 166*, 856.

Kunc, K. (1985), in: *Electronic Structure, Dynamics and Quantum Structural Properties of Condensed Matter*: Devreese, J. T., v. Camp, P. (Eds.). New York: Plenum, p. 227.

Kunc, K., Gomes Dacosta, P. (1985), *Phys. Rev. B 32*, 2010.

Kunc, K., Martin, R. M. (1982), *Phys. Rev. Lett. 48*, 406.

Kunc, K., Martin, R. M. (1983), in: *Ab initio Calculation of Phonon Spectra*: Devreese, J. T., v. Doren, V. E., v. Champ, P. E. (Eds.) New York: Plenum, p. 65.

Kwok, P. C. K. (1967), in: *Solid State Physics 20*: Seitz, F., Turnbull, D., Ehrenreich, H. (Eds.). New York: Academic Press, p. 213.

Laermans, C. (1987), *Diffusion and Defect Data 53 54*, 451.

Lam, P. K., Cohen, M. L. (1982), *Phys. Rev. B 25*, 6139.

Larose, A., Brockhouse, B. N. (1976), *Can. J. Phys. 54*, 1990.

Lehmann, G., Taut, M. (1972), *Phys. Status Solidi (b) 54*, 469.

Leibfried, G., Breuer, N. (1978), *Point Defects in Metals, Springer Tracts in Modern Physics 81*. Berlin: Springer.

Leigh, R. S., Szigetti, B., Tewary, V. K. (1971), *Proc. R. Soc. London A 320*, 505.

Lewis, L. J., Klein, M. L. (1990), in: *Dynamical Properties of Solids 6*: Horton, G. K., Maradudin, A. A. (Eds.). Amsterdam: North Holland.

Lottner, V., Kollmar, A., Springer, T., Kress, W., Bilz, H. (1978), in: *Lattice Dynamics*: Balkanski, M. (Ed.). Paris: Flammarion, p. 247.

Lovesey, S. W. (1987), *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, 3rd ed.* Oxford: Oxford Science Publications.

Ludwig, W. (1967), *Springer Tracts in Modern Physics 43*. Berlin: Springer.

Maradudin, A. A. (1987), in: *Physics of Phonons*: Paskiewicz, T. (Ed.), *Lecture Notes in Physics, Vol. 285*. Berlin: Springer, p. 82.

Maradudin, A. A., Montroll, E. W., Weiss, G. H., Ipatova, I. P. (1971), *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, Solid State Physics, Supplement 3*. New York: Academic Press.

Martin, R. M. (1969), *Phys. Rev. 186*, 871.

Miller, A. P., Brockhouse, B. N. (1971), *Can. J. Phys. 49*, 704.

Natkaniec, I., Bokhenkov, E. L., Dorner, B., Kalus, J., Mackenzie, G. A., Pawley, G. S., Schmelzer, U., Sheka, E. F. (1980), *J. Phys. C 13*, 4265.

Nicklow, R. M., Gilat, G., Smith, H. G., Raubenheimer, L. J., Wilkinson, M. K. (1967), *Phys. Rev. 164*, 922.

Nilsson, G., Rolandson, S. (1973), *Phys. Rev. B 7*, 2393.

Pethick, C. J. (1970), *Phys. Rev. B 2*, 1789.

Phillips, J. C. (1968), *Phys. Rev. 166*, 832.

Phillips, W. A. (1972), *J. Low Temp. Phys. 7*, 351.

Philips, W. A. (Ed.) (1981), *Amorphous Solids, Low Temperature Properties*. Berlin: Springer.

Pines, D. (1963), *Elementary Excitations in Solids*. New York: Benjamin.

Plakida, N. M. (1987), in: *Physics of Phonons*: Paskiewicz, T. (Ed.). Berlin: Springer.

Pomeranchuk, I. (1942), *J. Phys. (Moscow) 6*, 237.

Punc, G., Hafner, J. (1985), *Z. Phys. B: Condens. Matter 61*, 231.

Rakel, H., Falter, C., Ludwig, W. (1988), *J. Phys. F: Met. Phys. 18*, 2181.

Raunio, G., Rolandson, S. (1970), *Phys. Rev. B 2*, 2098.

Robrock, K.-H. (1990), *Mechanical Relaxation, Springer Tracts in Modern Physics 118*. Berlin: Springer.

Rodriguez, C. O., Kunc, K. (1988), *J. Phys. C 21*, 5933.

Schirmacher, W., Wagener, M. (1989), *Spring. Proc. Phys. 37*, 231.

Schober, H. R., Dederichs, P. H. (1981), in: *Landolt-Börnstein*, Vol. III/13a: Hellwege, K.-H., Olsen, J. L. (Eds.). Berlin: Springer Verlag.

Schober, H. R., Laird, B. B. (1991), *Phys. Rev. B 44*, 6746.

Schröder, U. (1966), *Solid State Commun. 4*, 347.

Shapiro, S. M., Richter, D., Noda, Y., Birnbaum, H. (1981), *Phys. Rev. B 23*, 1594.

Shukla, R. C., Mountain, R. D. (1982), *Phys. Rev. B 25*, 3649.

Shukla, R. C., Shanes, F. (1985), *Phys. Rev. B 31*, 372.

Soma, T. (1978), *J. Phys. Soc. Jpn. 44*, 469.

Srivastava, G. P. (1990), *The Physics of Phonons*. Bristol: Adam Hilger.
Suck, J.-B. (1991), *J. Phys.: Condens. Matter 3*, F73.
Stedman, R., Almquist, L., Nilsson, G. (1967), *Phys. Rev. 162*, 549.
Toennis, J. P. (1991), in: *Surface Phonons*: Kress, W., de Wette, F. W. (Eds.). Berlin: Springer, p. 111.
Vaks, V. G., Kravchuk, S. P., Trefilov, A. V. (1980), *J. Phys. F: Met. Phys. 10*, 2105.
Varma, C. M., Weber, W. (1977), *Phys. Rev. Lett. 39*, 1094.
Verdan, G., Rubin, R., Kley, W. (1968), in: *Neutron Inelastic Scattering*, Vol. 1. Vienna: IAEA, p. 223.
Wang, Y. R., Overhauser, A. W. (1987), *Phys. Rev. B 35*, 497.
Weber, W. (1974), *Phys. Rev. Lett. 33*, 371.
Weber, W. (1977), *Phys. Rev. B 15*, 4789. *Phys. Rev. Lett. 29*, 373.
Weber, W. (1984), in: *Electronic Structure of Complex Systems*: Phariseau, P., Temmerman, W. (Eds.). New York: Plenum.
Weber, W., Bilz, H., Schröder, U. (1972), *Phys. Rev. Lett. 29*, 373.
Weinstein, B. A., Piermarini, G. J. (1975), *Phys. Rev. B 12*, 1172.
Werthamer, N. R. (1969), *Phys. Rev. B 1*, 572.
Willaime, F., Massobrio, C. (1991), *Phys. Rev. B 43*, 11653.
Yellow book, Neutron Research Facilities at the ILL High Flux Reactor (1988): Blank, H., Maier, B. (Eds.). Grenoble: ILL (available on request at the ILL).
Yin, M. T., Cohen, M. L. (1982), *Phys. Rev. B 26*, 3259.
Zeppenfeld, P., Kern, K., David, R., Kuhnke, K., Comsa, G. (1988), *Phys. Rev. 38*, 12329.
Zinken, A., Buchenau, U., Fenzl, H. J., Schober, H. R. (1977), *Solid State Commun. 22*, 693.

一般阅读资料

Böttger, H. (1983), *Principles of the Theory of Lattice Dynamics*. Berlin: Akademie-Verlag.
Born, M., Huang, K. (1954), *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford: Clarendon Press.
Brüesch, P. (1982, 1986, 1987), *Phonons: Theory and Experiments I, II, III*. Berlin: Springer Verlag.
Horton, G. K., Maradudin, A. A. (Eds.) (1974-91), *Dynamical Properties of Solids*, Vols. 1–6. Amsterdam: North Holland.
Kress, W., de Wette, F. W. (Eds.) (1991), *Surface Phonons*. Berlin: Springer Verlag.
Maradudin, A. A., Montroll, E. W., Weiss, G. H., Ipatova, I. P. (1971), *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, Solid State Physics, Supplement 3*. New York: Academic Press.
Srivastava, G. P. (1990), *The Physics of Phonons*. Bristol: Adam Hilger.

会议文集

Hunklinger, S., Ludwig, W., Weiss, G. (Eds.) (1990), *Phonons '89*. Singapore: World Scientific.
Kollár, J., Króo, N., Menyhárd, N., Siklós, T. (Eds.) (1985), *Phonon Physics*. Singapore: World Scientific.

6 晶体中的点缺陷

Heinrich J. Wollenberger
Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH, Berlin, Federal Republic of Germany
(褚幼义译 朱逢吾校)

目录

符号与缩语表

符号	含义
a_0, a	晶格参数
b_0	空位跃迁距离
$\mathbf{C}, \mathbf{C}'$	弹性模数
c	缺陷的原子浓度
c_a, c_b	反应缺陷的原子浓度
c_s	点缺陷尾闾的原子浓度
c_V^0	热平衡空位浓度
c_i, c_v	分别为间隙原子和空位的原子浓度
c_{2v}	双空位的原子浓度
c_{vp}	离子晶体中空位对的原子浓度
D	扩散系数
D_A^v, D_B^v	分别为合金组分 A 和 B 通过空位扩散的扩散系数
D_A^i, D_B^i	分别为合金组分 A 和 B 通过间隙位置扩散的扩散系数
D_0	与温度无关的扩散系数前因子
E	辐照粒子入射能量，F 中心跃迁能
E_g, A_{1g}, A_{2u}	晶格振动模式
f_r	共振频率
g_{2v}	几何因子
G	吉布斯自由能
G_{1v}^f	空位形成的吉布斯自由能变化
G_{2v}^b	双空位结合的吉布斯自由能变化
H_O, H_T, H_C	面心立方点阵中的间隙组态
ΔH_{vsa}^b	空位与溶质原子结合的焓变化
$\Delta H_v^\alpha, \Delta H_v^\beta$	分别为 α 和 β 亚点阵上空位形成的焓变化
ΔH_{md}	混合哑铃运动的焓变化
ΔH_v^f	空位形成的焓变化
ΔH_{2v}^b	双空位结合的焓变化
ΔH_{vp}^f	空位对形成的焓变化
ΔH_v^m	空位迁移的焓变化

$J_{A,B,C,D,E}$	电阻率回复阶段
J_i, J_v	分别为间隙原子和空位的流量
K	自由迁移缺陷的产生速率
k_B	玻耳兹曼常量
k_{iv}	空位和间隙原子复合的速率常数
k_{is}, k_{vs}	分别为空位和间隙原子在尾闾处湮没的速率常数
L	薄膜试样的厚度
M, m	分别为靶原子核和中子的质量
n	离子晶体中的缺陷密度
$P(T)$	位移概率
q	电荷
r_{ab}	决定缺陷 a 和 b 之间发生反应的反应半径
R_0	平衡原子间距
r_0	模拟溶质溶剂相互作用的原子间相互作用势的偏移
ΔS^f	缺陷形成的熵变化
ΔS_v^f	空位形成的熵变化
t	时间
T	绝对温度,反冲能
T_d	原子位移的阈能
T_{dam}	减去电子能量损失后的反冲能
T_{max}	最大转移能
T_q	淬火温度
$\Delta V_i^{rel}, \Delta V_v^{rel}$	分别为间隙原子和空位的弛豫体积
ΔV_{2v}^{rel}	双空位的弛豫体积
ΔV_v^f	空位形成体积
χ	弹性模量
λ	浓度起伏的波长
ρ_F	每单位原子浓度的 Frenkel 缺陷对电阻率的贡献
ρ_v	每单位原子浓度的空位对电阻率的贡献
$\Delta\rho_q$	淬火引起的电阻率增量
σ	电导率
σ_0	与温度无关的电导率前因子
σ_d	位移截面
Φ	辐照粒子的时间积分通量密度
Ω	原子体积
ω_j	原子振动频率
b. c. c.	体心立方
DD	示差膨胀测量法

DXS	X射线漫散射
ENDOR	电子原子核双共振
EPR	电子顺磁共振
ESR	电子自旋共振
f. c. c.	面心立方
h. c. p.	六角密堆
KKR	Korringa-Kohn-Rostocker的缩写
nnd	最近邻间距
PAS	正电子湮没谱
TDPAC	时间微分微扰角关联

• p. 360 •

6.1 引　言

晶体的完整点阵结构是一个理论上的概念。自然界选择的是不完整的点阵结构。Frenkel(1926)首先指出，在任一温度下，晶体的原子排列都不会是完整的点阵。不管每个缺陷的形成能有多高，由于缺陷晶体有大量的可能组态，它所获得的混合熵，总是对自由能有利。零维尺度的点缺陷是最有利的。形成线性伸长的位错或平面状的界面所得到的熵较低。围绕点缺陷的点阵不完整性(畸变)局限在几个原子壳层范围内。材料的重要物理性质往往来源于这种不完整性或缺陷的性质。钢的机械性能、掺杂半导体的电子学性质和固态激光器的光学性质，就是一些例子。

点缺陷可以是内在固有的，如像空位和自间隙原子；也可以是外来的，如像杂质原子。自间隙原子位在规则点阵位置之间的间隙内。它引起的点阵畸变通常显著地大于空位和置换杂质所引起的畸变。小的杂质原子处在八面体或四面体间隙内；然而自间隙原子却倾向于形成类哑铃或挤列子的形态。前者，两个原子共同占据一个点阵位置；后者则是一个附加的原子塞入密排点阵列中。

对于金属，空位是固有的点缺陷。空位迁移是通过与最近邻原子交换位置而进行的，这就造成了原子的输运。由于这个作用，空位的迁移性质比空位的其它性质肯定更引起人们的重视。自间隙原子只在被高能粒子辐照的晶体中发现。它的特征是有极大的弛豫体积和活跃的动力学性质。自间隙的性质，主要决定了离子注入(为了提高性能，如表面硬化)或核反应堆辐照后，金属材料的损伤结构。

对于半导体和绝缘体，即使是不完整晶体也必须服从电的中性。失去原子形成空位而产生的电荷，必须要通过电荷的再分布来平衡。库仑结合力是离子晶体的特征。它们具有宽的能带间隙(对于碱金属卤化物是 9～12eV)，是良好的电绝缘体。离子晶体中的点缺陷往往显示有几种不同的电荷状态。与此同时，伴随着强烈的电子晶格相互作用，产生显著的晶格弛豫。带电缺陷会有效地陷获电子或空穴，从而控制自由载流子的寿命。它们也可以起散射中心的作用，从而控制这些载流子的移动性。约 10eV 的能带间隙可使缺陷中心的不同能级之间发生电迁移，从而出现可见光谱范围内的吸收带和发光带。这样的缺陷称为色心。因为离子晶体的电阻率很高，所以磁共振技术已成功地应用于研究缺陷的结构。然而，更复杂缺陷的结构细节仍有许多问题不清楚。

• p. 361 •

在氧化物材料中观测到许多复杂缺陷。这种复杂性来源于，这些材料是通过离子键以及共价键来组成点阵结构的。对于不同种类的氧化物，离子键和共价键的影响程度不同。相应地，缺陷的性质分别更多地取决于离子键的特点或共价键的特点。尽管有这样的复杂性，人们仍迫切需要得知关于这些缺陷的定量知识，这是由于氧化物的应用遍布众多和各异的现代技术领域。用作激光器和集成镜片的材料以及用作高 T_c 超导体和燃料电池固体电解质的材料就是一些例子。在大多数情况下，点缺陷或缺陷的聚合体决定了使用时所需的具体性质。

本章中详述了金属中空位和自间隙原子的基本性质。这些缺陷的性质不像非金属晶

体中缺陷的那样复杂。可以认为对这些性质的定量了解已臻完善。要同样地详述离子晶体中各种点缺陷的大量情况将超出本章的范围。只是稍为详细地介绍碱金属卤化物中的F中心和相关的杂质中心；以便给以引导，去了解离子晶体中出现的其它许多缺陷。对于氧化物只叙述点缺陷性质的一般特征。这里，对细节情况的了解，看来不如碱金属卤化物的缺陷那样完善。

本章中不论及半导体中的点缺陷。本丛书第4卷中有一整章(Watkins，第3章)专述这个问题。而且在该卷的另一章(Gösele和Tan，第5章)中专述半导体中点缺陷的扩散性质。

6.2 热力学

平衡热力学的概念在原理上阐明了固有点缺陷的出现。温度T时，缺陷原子浓度c的变化δc所引起的吉布斯自由能的变化δG，在$c \ll 1$的情况下表述为

$$\delta G = (\Delta H^{\mathrm{f}} - T\Delta S^{\mathrm{f}} + k_{\mathrm{B}}T\ln c)\delta c \tag{6-1}$$

式中，ΔH^{f}是缺陷形成的激活焓，$k_{\mathrm{B}}\ln c$是理想混合熵，ΔS^{f}是缺陷形成引起的超额熵。

熵的变化ΔS^{f}主要来源于声子谱的变化所作的贡献。对于空位，在高温下取谐和近似得到

$$\Delta S_{\mathrm{v}}^{\mathrm{f}} = k_{\mathrm{B}}\Sigma\ln\frac{\omega_{\mathrm{i}}}{\omega_{\mathrm{i}} + \delta\omega_{\mathrm{i}}} \tag{6-2}$$

式中，ω_{i}是原子的本征频率，$\delta\omega_{\mathrm{i}}$是空位引起的变化。

$\Delta S_{\mathrm{v}}^{\mathrm{f}}$值可以用最简单的模型来估算。用具有力常数为$f$的弹簧力来替代最近邻原子的相互作用。我们来计算与空位最近邻的那些原子的爱因斯坦本征频率的变化。对于面心立方晶格的每一个最近邻的原子，去除了12个耦合弹簧中的一个。造成的结果是使平行于去除弹簧方向上的频率，由$\omega_{\mathrm{E}}^2 = 4f/M$变为$(\omega_{\mathrm{E}} + \delta\omega_{\mathrm{E}})^2 = 3f/M$($M$为原子质量)。而垂直于去除弹簧方向上的频率保持不变。因此，我们得到

$$\Delta S_{\mathrm{v}}^{\mathrm{f}} = 12k_{\mathrm{B}}\frac{1}{2}\ln\frac{4}{3} = 1.73k_{\mathrm{B}}$$

·p. 362·

要改进这个计算，必须考虑围绕空位的静态原子弛豫(Dederichs和Zeller，1980)。这使除了最近邻原子以外，有更多原子的力常数发生变化。对于Cu，这个影响被追究到空位周围的19个壳层(Hatcher等，1979)。依所采用的势的不同，得到$\Delta S_{\mathrm{v}}^{\mathrm{f}}$在$2.3k_{\mathrm{B}}$和$1.6k_{\mathrm{B}}$之间。较高的值是用截止的Morse势计算得到的。当把此值用于计算机模拟时，所得结果与实验测定的晶格常数、体积弹性模量以及空位的形成和迁移焓，较好地吻合。

计算空位性质时采用特定的势，与此相关的误差在计算弛豫体积$\Delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{rel}}$时变得很明显。这个量是从晶体内部移出一个原子，并远离晶体而引起的该晶体的体积变化。它的大小用晶格常数的变化来测定。采用计算出上述两个$\Delta S_{\mathrm{v}}^{\mathrm{f}}$值的两个势，得到$\Delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{rel}}$分别为$-0.02\Omega$和$-0.47\Omega$($\Omega$：原子体积)(Dederichs等，1978)。实验测定的这个体积是-0.2Ω(见6.4.1.3节)。这两个势给出$\Delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{f}}$的值分别为$+1.29$eV和$-0.41$eV。只有前者较好地符合实验数据。

对于空位性质的从头计算法(ab initio calculation),电子贡献的处理遇到了显著困难(Heald,1977;Stott,1978)。看来比过去采用的各种近似更有前途的是,把自洽丛簇计算(量子化学方法)与点阵缺陷计算结合起来(例子见 Adams 和 Foiles,1990)。

当电子态的变动决定缺陷性质时,这个方法失败了,对于绝缘体和半导体确实如此。要同样充分地考虑点阵畸变和电子再分布,看来是非常复杂的问题。有时采用相反的方法,例如忽略点阵畸变。尽管有严重的缺点,半导体中电子在能级之间的再分布,通常用这种方法计算(Catlow 等,1980)。然而,对于离子晶体,在大多数情况下,两种贡献都同等重要。

实验观测到的空位浓度会与热力学平衡所确定的值有显著差异。淬火试验(6.4.1.1节)有意地利用显著增加的空位浓度,它远远超过了测量温度下的平衡浓度。低温下,空位不易迁移,阻碍系统达到热力学平衡。然而,在接近熔点的温度下,易于达到平衡。热力学确实是描述点缺陷性质和反应的合适工具,条件是要排除发生那种远离平衡的过程。后者的事例,在第 6.4.3 和 6.4.4 节中处理。

从公式(6-1)可以导出空位的平衡浓度,取 $\delta G=0$,得

$$c_{\mathrm{v}}^{0}=\exp\frac{\Delta S_{\mathrm{v}}^{\mathrm{f}}}{k_{\mathrm{B}}}\exp\left(-\frac{\Delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{f}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{6-3}$$

按照公式(6-3),可以通过测定 c_{v}^{0}来推导出空位形成焓和熵。在讨论这个方法以前,我们先来考虑形成空位聚合体。对于平衡状态,比双空位更大的聚合体可以忽略。公式(6-3)中必须用 $c_{1\mathrm{v}}^{0}+2c_{2\mathrm{v}}^{0}$来代替 c_{v}^{0},这里脚标 1v 和 2v 分别表示单空位和双空位。在热平衡状态下,双空位浓度 $c_{2\mathrm{v}}^{0}$与 $c_{1\mathrm{v}}^{0}$的关系为

• p. 363 •

$$c_{2\mathrm{v}}^{0}=g_{2\mathrm{v}}(c_{1\mathrm{v}}^{0})\exp\left(-\frac{\Delta S_{2\mathrm{v}}^{\mathrm{b}}}{k_{\mathrm{B}}}\right)\exp\frac{\Delta H_{2\mathrm{v}}^{\mathrm{b}}}{k_{\mathrm{B}}T} \tag{6-4}$$

这里 $\Delta H_{2\mathrm{v}}^{\mathrm{b}}=2\Delta H_{1\mathrm{v}}^{\mathrm{f}}-\Delta H_{2\mathrm{v}}^{\mathrm{f}}$是所谓的结合焓;$\Delta S_{2\mathrm{v}}^{\mathrm{b}}$是相应的结合熵;$g_{2\mathrm{v}}$是几何因子,对面心立方结构中最近邻位置上的两个空位取值为 6, 这样,从实验推导出的空位形成焓是

$$\Delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{f}}=-\frac{\partial\ln c_{\mathrm{v}}^{0}(T)}{\partial[1/(k_{\mathrm{B}}T)]}=\Delta H_{1\mathrm{v}}^{\mathrm{f}}+2g_{2\mathrm{v}}\frac{(\Delta H_{1\mathrm{v}}^{\mathrm{f}}-\Delta H_{2\mathrm{v}}^{\mathrm{b}})\exp[(G_{2\mathrm{v}}^{\mathrm{b}}-G_{1\mathrm{v}}^{\mathrm{f}})/(k_{\mathrm{B}}T)]}{1+g_{2\mathrm{v}}\exp[(G_{2\mathrm{v}}^{\mathrm{b}}-G_{1\mathrm{v}}^{\mathrm{f}})/(k_{\mathrm{B}}T)]} \tag{6-5}$$

式中,$G_{2\mathrm{v}}^{\mathrm{b}}$是相当于 $\Delta H_{2\mathrm{v}}^{\mathrm{b}}$所定义的吉布斯结合自由能。公式(6-5)引出了 $\Delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{f}}$与温度的关系。只要在宽的温度范围内确定出不符合 Arrhenius 行为,就必须考虑这个关系。对于体心立方和密排六方结构,会同时存在不同的双空位组态。这样,公式(6-4)会变得更复杂(Seeger,1973)。新的理论计算提供了 Cu,Ni,Ag 和 Pd 的双空位结合焓,分别为 0.08,0.07,0.08 和 0.11eV(Klemradt 等,1991)。这些数值不会造成对 Arrhenius 行为有可测出的偏离。

对于金属,自间隙原子的形成焓通常比空位的形成焓大,是它的 3 到 5 倍;其扩散系数比空位的大得多。因而,在热平衡状态下,间隙原子的浓度通常小到可以忽略。它们存在于受辐照的材料中,总是表明反应体系远离平衡(见 6.4.3 节和 6.4.4 节)。

离子晶体中产生的空位,有正离子空位和负离子空位,如图 6-1 所示。在大多数情况下,兼有适当数目的这两种空位以使晶体在静电上保持中性,这在能量上是有利的。对于

AB 型晶体，阳离子空位和阴离子空位成对，以保证晶体在局部范围内的静电中性。这样，在理想混合熵中含有可能排列数目的平方 c_{vp}^2，c_{vp}是空位对的原子浓度[为了对比，见公式(6-1)]。因此，得出平衡浓度为 $c_{vp} \approx \exp[-\Delta H_{vp}^f/(2k_B T)]$，$\Delta H_{vp}^f$是空位对的形成焓。对各种碱金属卤化物，后者的数值在 1.3～2.7eV。

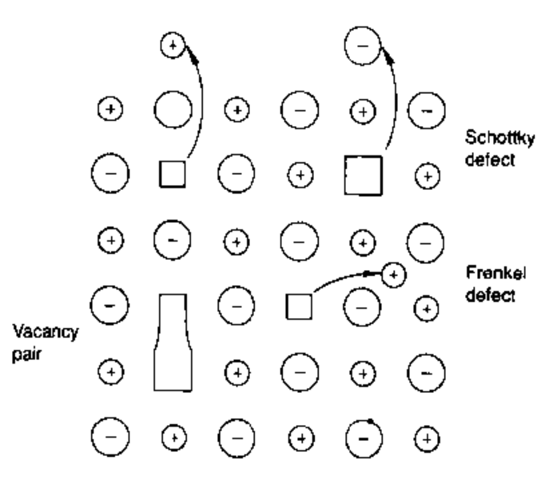


图 6-1　岩盐结构中的基本点缺陷。Frenkel 缺陷显示为阳离子缺陷。也产生阴离子缺陷

在热力学平衡状态下，阳离子空位或阴离子空位在碱金属卤化物中形成 Schottky 缺陷；在卤化银中形成 Frenkel 缺陷（见图 6-1）。把碱金属卤化物在碱金属过蒸气压中加热，可以容易地产生出阴离子空位。当把二价阳离子（例如 Ca^{++}）引入含一价阳离子的离子晶体中（例如 KCl），可以得到阳离子空位。

· p. 364 ·

6.3　扩散控制的反应动力学

6.3.1　速率方程处理法

移动的缺陷相互之间发生反应，并与固定的缺陷反应。这个反应体系，目前采用化学速率方程处理法来描述。用化学这个词，指的是在空间上均匀的反应；假设反应速率只与反应物的浓度 c_j有关（质量作用定律），而与其局域分布 $c_j(r)$无关。在固态反应中，a 种缺陷与 b 种缺陷之间发生反应，决定其反应速率的步骤是迁移过程，至少是一种缺陷向另一种缺陷的迁移过程。业已表明，对于扩散制约的反应，反应速率正比于 $c_a c_b$，只要 a 和 b 之间的平均起始距离超过一定大小，至少是几倍的反应半径 r_{ab}（缺陷之间发生反应的距离）。针对点阵扩散、二维和三维反应物及各种拓扑形态（例如作为可动点缺陷尾闾的刃型位错、堆垛层错四面体或球状空洞）以及长程相互作用势的影响等问题，计算了反应半径的尺寸（Schroeder 的评论，1980）。

点缺陷与伸长的局域无尽尾闾，例如刃型位错发生相互作用，这个体系在空间上是不均匀的。这种体系的特征是可动缺陷向最近的尾闾处有一个净流量 J。J 的散度$=\nabla D \nabla c$，它等价于反应速率，如 $r_{ab} D c_a c_b/\Omega$、这里 D 是可动缺陷的扩散系数，Ω 是原子体积。化学动力学要求 $\nabla c=0$。这个条件对于厚度为 L 的薄膜试样可以得到满足，它的表面可以作为尾闾，只要 $c_a < b_0^2/L^2$，这里 c_a是移动缺陷 a 的浓度，b_0是单元跳跃距离。因此，湮没速率正比于 $c_a c_s$，c_s是尾闾密度，且有 $c_s \approx \pi^2 \Omega/(4\pi r_{sa} L^2)$，这里 r_{sa}是 a 在该尾闾湮没的反应半径。含有以位错环作为点缺陷尾闾的反应体系，往往按此处理。

当 $c_a \geqslant b_0^2/L^2$ 时，通常用局域有效的速率方程。对于受辐照的金属晶体、以速率 K 产生出自由移动的空位和间隙原子，方程式写作

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = K - k_{iv} c_i c_v - k_{vs} c_v c_s + \nabla (D_v \nabla c_v)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = K - k_{iv}c_ic_v - k_{is}c_ic_s + \nabla (D_i \nabla c_i) \tag{6-6}$$

右边的第二项描述了空位和间隙原子的复合，第三项为空位或间隙原子在尾闾处的湮没，最后一项为流的散度[1]。这一项使本来为非线性的常微分方程组变成浓度与空间有关的非线性偏微分方程组。方程的解需要具体的边界条件以及可移动缺陷 j(间隙原子或空位)的起始浓度分布$[c_j(r)]_{t=0}$。经常用这类速率方程体系来模拟受离子束辐照的薄膜中的缺陷反应。这里，试样表面作为大面积的尾闾 s。

· p. 365 ·

当把移动缺陷形成集团以及被局域陷阱陷获这类反应包括进来，速率反应方程的数目会迅速增加(Beeler 的评论，1983)。在大多数辐照条件下，金属中空位和间隙原子形成集团以及被溶质陷获是绝不能忽略的。

6.3.2 带电缺陷的扩散

离子晶体中的物质迁移通常伴随着电荷的迁移。在电场中，带电缺陷发生漂移扩散。由于 Nernst-Einstein 关系，$\sigma/D=nq^2/(k_BT)$，式中 σ 是电导率，D 是扩散系数，n 是带电缺陷的密度，q 是这些缺陷的电荷。扩散系数可以用测定电导率的方法来确定。在碱金属卤化物中，阳离子空位迁移比阴离子空位快，从而决定了 材料的电导率。对于固体电解质(超离子导体)，离子迁移很受重视。这类材料不是密排结构，在结构中存在允许离子快速迁移的通道。这种通道是由某种离子亚点阵的空缺位置连接而成。因为不同的物质由完全不同的亚点阵来提供这种路径，所以阳离子的和阴离子的超离子导体都已发现。前者在β氧化铝的化合物中得到；后者在类氟石的氧化物中得到。扩散系数和电导率的特点是具有高的绝对值和低的温度相关性。与温度无关的前因子 D_0和 σ_0小。基于传导亚点阵的有序-无序转变，看来有可能对这种现象作出成功的解释(Lechner，1983)。

6.4 金属中的点缺陷

6.4.1 空位

6.4.1.1 形成焓和熵

金属中的空位藉热激活形成，其浓度可用满意的精度测定。经典的测量方法是示差膨胀法(DD)，由 Wagner 和 Beyer(1936)提出，并被 Simnons 和 Balluffi(1960，1963)成功地应用于 Al，Cu，Ag 和 Au。这个方法测量的是两个量的差异。一个是当引入 c_v浓度的空位时所造成的由长度变化 $\Delta L/L$ 表示的宏观试样体积的相对变化；另一个是由晶格常数变化 $\Delta a/a$ 表示的微观试样体积的相对变化。因为从内部失去的原子必定添加在试样的表面上，所以差值 $3(\Delta L/L-\Delta a/a)$是由于增添了这些原子体积而引起的相对体积变化，这样

---

1)原文为 divergence rate，但从(6-6)式看最后一项应为流的散度，因 $D_v\nabla c_v$或 $D_i\nabla c_i$为空位或间隙原子流。——译者注

就得出空位的原子浓度为

$$c_v^0 = 3\left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}\right) \tag{6-7}$$

为了按照公式(6-3)来获得形成焓和熵，必须依据公式(6-7)确定出 c_v^0 与温度 T 的函数关系。接近熔点时，得出 c_v^0 在 10^{-4} 左右。按照公式(6-7)，必须要在大的 $\Delta L/L$ 和 $\Delta a/a$ 的本底基础上，测出试样长度和晶格常数相对变化之间的微小差异。例如对于 Al，从 400℃到熔点，$\Delta L/L$ 变化约 10^{-2}。这些数据表明，为了获得必要的测量灵敏度和精确性，需要作出极大的努力。此外也认识到，当空位形成焓在 1eV 左右时，低于熔点 100～150℃时的空位浓度已低于 DD 法的探测极限。

· p. 366 ·

目前 DD 法已用可以探测很低浓度空位的正电子湮没谱测定法(PAS)来补充(Hautojärvi 的评论，1987)。射入金属晶体的高能正电子，由于产生电子空穴激发，以及与声子的相互作用，而热慢化。慢化的正电子在点阵中传播，并与一个电子一起湮没而中止寿命。寿命的长短取决于正电子传播路径上存在的总电子密度。空位在束缚态上陷获正电子，而且由于在空缺的点阵位置上失去了心部电子，使局部电子密度显著降低。这种状况引起受陷正电子的寿命比在完整点阵中自由正电子的寿命增加 20%－80%。因为陷获概率与空位浓度成正比，所以总寿命时间可以作为空位浓度的量度。Kluin 和 Hehenkamp(1991)对非热陷获进行了严格地讨论。

因为伴随正电子的产生和消失有 γ 量子发出，所以可以测出它的寿命。幸运的是，正电子热慢化发生在约 1×10^{-12}s 内，而它在金属晶体中平均寿命的量级为 2×10^{-10}s。只有当空位能为正电子提供束缚态时，才能用 PAS 来测定空位浓度。对于许多金属，业已从理论上推测存在这种束缚态，并由实验加以证实。至于其它金属，如 Li，Na，Ga，Sb，Hg 和 Bi，虽然理论计算预言其存在，但未能测到。

PAS 不仅采用正电子寿命测量法，而且采用角关联测量法(系指湮没发射 γ 量子方向之间的角度关系)和 γ 动量多普勒展宽测量法。这些量提供了湮没的电子正电子对的净动量信息。它们可以区分正电子与有较高动量的心部电子的湮没和与较低动量的价电子或导电电子的湮没。空位浓度可以用寿命测量法和动量技术来测定。前者避免了对正电子湮没参数的附加假设，但需要高分辨测量技术和大量数据的重叠合法。尽管动量分布数据重叠合法需要严格假设正电子湮没参数与温度的关系；这些方法业已较普遍地用于测定 ΔH_v^f。对 Cu 和 Au，用角关联测量法得出的空位浓度示于图 6-2。可以看到 PAS 法的数据扩展到比 DD 法的数据小二个数量级。根据双空位结合焓的计算值(Klemradt 等，1991)，PAS 法测定的温度范围和所得到的空位浓度保证这些数据是单空位的浓度。因此 PAS 研究对平衡空位浓度的测定十分重要。用图 6-2 中的数据得出空位形成激活焓，对 Au 为 0.97±0.01eV，对 Cu 为 1.29±0.02eV。从图 6-2 可以明显地看到，DD 法数据的误差，远达不到 PAS 法数据所得到的误差那样小。另一方面，用 PAS 测定空位形成熵是困难的，由于从基本原理上还得不到空位浓度的绝对值。

· p. 367 ·

在高温下测定空位浓度是困难的；为此作出了很大努力，采用淬火试验来替代，旨在把平衡空位浓度淬火到空位不能移动的温度下。测量淬火试样和充分退火试样的物理性

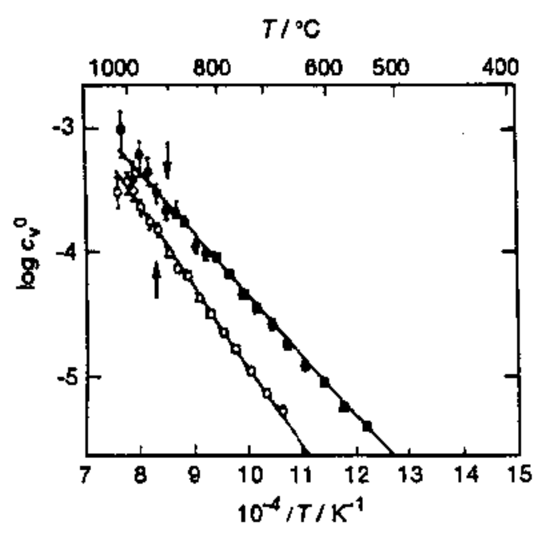


图 6-2　用正电子湮没谱测定法得出的 Au(实心点)和 Cu(空心点)的空位浓度 Arrhenius 图[引自 Triftshäuser 和 McGervey(1975)]。图中箭头所指的左边是示差膨胀法测定的范围

质，例如电阻率，它与空位浓度成正比。如果知道空位的比电阻率贡献 ρ_v，则可以从电阻率的增量 $\Delta\rho_q$ 得出淬火温度下的空位浓度。实际上，空位贡献这个量，不能从任何独立的测量得到。而且，目前状况下的理论还得不出可信和可允许误差范围内的数值。然而，通过测定 $\Delta\rho_q(T_q)$，这里 T_q 是淬火温度，可以按照公式(6-3)得到空位形成焓。从另外的 DD 测量取出一定温度 $T=T_q$ 下的一个 c_v^0 值，就可得到 $\rho_v=\Delta\rho_q(T_q)/c_v^0(T=T_q)$。文献中 ρ_v 的数据就是用这种方法得出的。

大量淬火研究表明，淬火过程中涉及许多值得注意的问题(Balluffi 的评论，1978)。淬火时，在淬火所经历的整个温度区间的很大范围内，空位的活动 性仍很高。移动的空位可以相互发生反应或与其它缺陷发生反应。重要的过程是聚集以及在尾闾处如位错和界面处的湮没。这样的湮没使淬火空位浓度低于淬火温度下的平衡浓度。这种聚集过程使淬火温度下存在的丛簇(Cluster)尺寸分布发生变化。与淬火温度下的平衡分布相比，较大尺寸的丛簇较多。尽了很大努力来模拟淬火过程中有可能发生的反应程序。通过 20 年来的试验研究，采用愈来愈薄的薄膜试样和改善试样向淬火介质的热传导，从而获得了愈来愈快的淬火速率。经 20 年左右的发展，表明成功的方法，是用具有低位错密度的比较粗的单晶体(直径 3mm)进行淬火，其位错密度比早期使用的薄膜试样中所具有的小 4 个数量级(Lengeler，1976)。淬入的空位浓度比早期试样中的高很多。所获得的空位形成熵(对 Cu 为 2.2k_B)与理论计算结果(见 6.2 节)很吻合。

• p. 368 •

6.4.1.2　空位扩散

单空位的迁移步骤是最近邻原子跳入空缺的点阵位置。这个问题业已用解析法处理(Flynn，1968)，并用计算机模拟(Beeler，1983)。用 Flynn 发展的模型预测了许多金属的空位迁移激活焓 ΔH_v^m，与实验数据符合得很好。这个模型把 ΔH_v^m 与弹性模数联系起来。按照作者的意见，跳跃原子凭藉原子平衡位置附近取得的动能起伏而通过鞍点，在这个位置上动能达到最大值。然而，原子在此处的运动，可以用谐和近似来描述。

• p. 369 •

空位迁移的实验信息，普遍通过对淬火或辐照试样的退火研究来获得。这类研究旨在测量，在空位湮没温度下，所发生的超额空位扩散控制湮没过程(Balluffi，1978)。残余电阻率是最经常用来测定空位浓度的。可以方便地测量这种性质。并且这种方法对于所关心的空位浓度具有满意的灵敏度。遗憾的是，只有当除了空位湮没以外没有其它的二次缺陷反应发生，电阻率的结果才能解释清楚。双空位或空位杂质复合体的形成是二次反应。电

阻率是一种传输性质,不能区分各种电子散射的贡献。

取得的突破是采取这样的方法,在试样中有意掺入探测原子,测定这些探测原子与其邻位之间的超精细相互作用,可以发现空位这样的点缺陷的到来。原子核方法中的一种,是测量扰动 γ-γ 角关联。这种方法是在晶体中掺入放射性探测原子。这些原子通过发射两个 γ 量子而衰变,原子核亚稳态的寿命分开这两个量子。发射具有动量 k_1的 γ_1量子的概率取决于核自旋相对于 k_1的取向。发射具有 k_2的 γ_2量子的概率取决于 k_1和 k_2之间的夹角。核磁矩与晶体电场或磁场的超精细相互作用,引起核动量的 Lamor 进动;反过来造成 γ 动量 k_1和 k_2的角度旋转。这个效应是这样测量的,用两个探测器从固定不同的角度观测试样,并计数相符事件。计数率显示叠加在实验测定的核亚稳态衰变上的 Lamor 进动所给定的时间调制。一个或多个点缺陷(空位或间隙原子)处在探测原子的最近邻位置上,使晶体场的电场梯度变化到可以容易地被时间微分扰动角关联法(TDPAC)测定。存在着空位与溶质原子的相互作用,在许多情况下是相互吸引的;因而当空位进入到溶质原子的最近邻位置时,这个随机行走的空位就被该溶质原子陷获。一个重要的例子是 Au 中的溶质 In。根据 Wichert(1982),其相符事件计数率 $R(t)$随观测时间的变化,示于图 6-3。试样预先从 1280K 淬火下来,然后在 257K 退火。对于 γ 动量的旋转频率,作这个谱的 Fourier 分析,示于图 6-4(a)。为了比较,试样预先在低温下被电子辐照,然后在 257K 退火,所得结果示于图 6-4(b)。显然,由这两种不同处理,产生了相同的 In 原子与其邻位的超精细相互作用。根据这个超精细场梯度的张量性质,可以断定这个信号是由 In 原子最近邻位置上的单空位所引起的。这个方法区分各种缺陷组态的灵敏度,显示在图 6-5 上。实线所给出的是退火行为的信号,辨认为来自探测原子最近邻位置上的单空位。点线和虚线表示以不同排列围绕探测原子的多空位的退火行为。点划线给出以探测原子为核心的〈111〉平面空位环的行为。从图 6-5 可以明显看到,在第 Ⅲ 阶段回复过程中(图 6-15 中 $Q=0.7$eV 附近),缺陷反应的复杂性。在应用 PAS 以前的那段时间内,这个回复阶段几乎总是用单空位或单间隙原子的反应来解释。

• p. 370 •

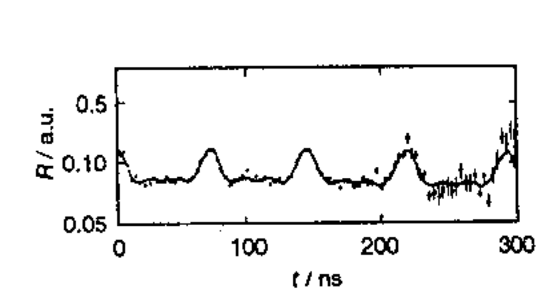


图 6-3 归一化的相符事件计数率 R 与时间的关系,示出经 1280K 淬火和 257K 退火处理的 Au-In 试样的扰动角关联谱(Wichert,1982)

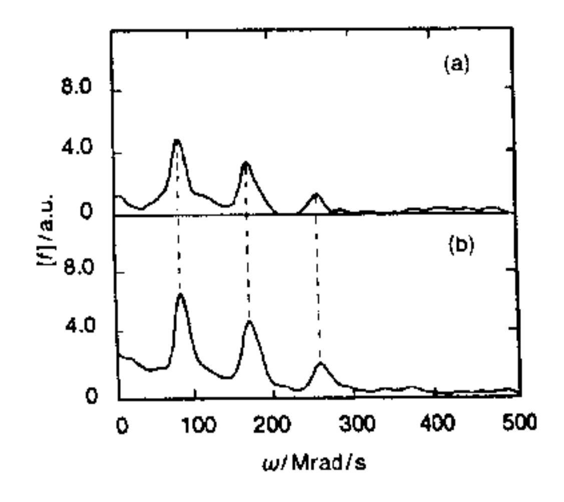


图 6-4 Fourier 分析得出的角频率谱。(a)对图 6-3 谱的分析,(b)对经 257K 电子辐照后的分析(Wichert,1982)

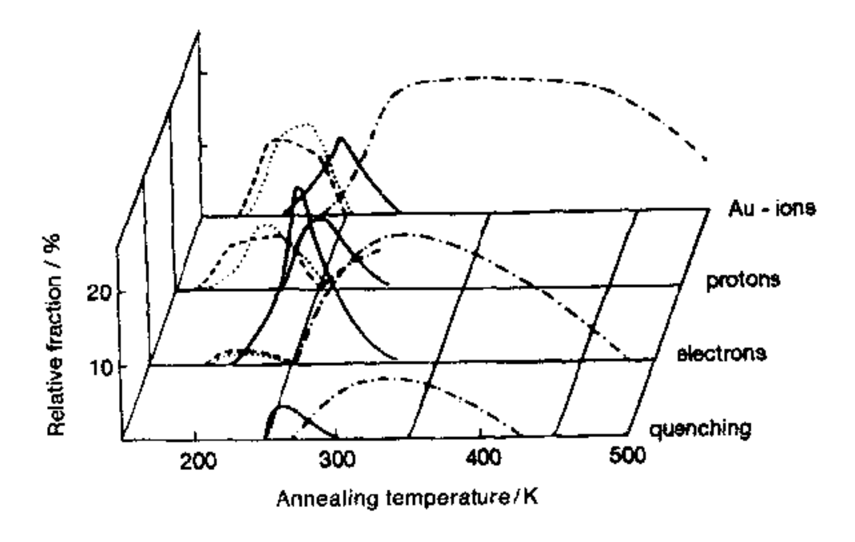


图 6.5　Au 中发出扰动 γ-γ 角关联信号的 In 原子百分数，试样经淬火和用所指出的粒子低温辐照后不同温度下等时间退火。不同类型的线指出如下解释的不同信号：实线——单空位处在最近邻位置上；点线和虚线——多空位以不同排列方式围绕探测原子；点划线——围绕探测原子在〈111〉平面上的空位环（Wichert，1982）

6.4.1.3　结构

对于空位，失去的原子引起相邻原子弛豫到新的平衡位置。在如象面心立方点阵的球形密堆中，最近邻原子向空位的移动，使其离开次近邻原子，这是可以理解的。这个效应显著地减少总的弛豫体积。

实验上测定 ΔV_v^{rel} 是困难的，有很大误差。示差膨胀测量法(DD)和测定空位浓度与压力的关系，是直接方法。把 X 射线漫散射(DXS)与晶格参数变化结合起来，也可以测定 ΔV_v^{rel}。一旦按公式 6-7 确定出 c_v^0，就可以按照 $\Delta V_v^{rel}/\Omega=3\Delta a/(ac_v^0)$ 计算出弛豫体积。这个关系式是 Eshelby(1956)对弹性连续介质内稀浓度点膨胀中心推导出来的。对于低空位浓度及随机空间分布状态，DXS 的横截面由 c_v 和每个空位引起的散射振幅的平方的乘积给出(Dederichs，1973)。散射振幅主要由弹性模数和描述引入空位所引起的原子位移的偶极力张量得出。因为 ΔV_v^{rel} 和 c_v 由相同的量来确定，而且如前所述，只要得出 c_v 就可以通过测定 $\Delta a/a$ 来导出 ΔV_v^{rel}；所以把 DXS 和 $\Delta a/a$ 测量结合起来，就可以把这两者估算出来(Ehrhart 等，1979)。对 Au，在 4K 下用 DXS-$\Delta a/a$ 法测量，得出 $\Delta V_v^{rel}=(-0.19\pm30\%)\Omega$。然而，用 DD 法得出的却是 -0.5Ω(见 Wollenberger 的评论，1983)。Ehrhart 等(1979)也考察了压力关系法的结果，把这种差异追溯到 ΔV_v^{rel} 的潜在可能的温度关系。对诸如 Al，Cu 和 Ni 的其它金属，DXS-$\Delta a/a$ 法得出的结果，分别为 -0.05Ω，-0.2Ω 和 -0.22Ω。

测定空位形成体积 $\Delta V_v^f=\Delta V_v^{rel}+\Omega$ 的第三种方法，是测量淬火电阻率的增量(作为淬火温度 T_q 下 c_v^0 的量度)随温度和水静压力的变化。压力关系的数量级是这样的，对于 Au，压力增加 6Kbar，对 c_v^0 来说相当于在 900K 附近降低温度约 30K。

用测量淬火试样 $(\Delta a/a)_q$ 和 $\Delta\rho_q$ 的方法确定 ΔV_v^{rel}，必须以确知 ρ_v 的数值为基础。因为这些数值是用 DD 法测得的绝对 c_v^0 值来获得的；所以这个方法，实际上追溯到 DD 法的数

据，但是却涉及到所有的淬火问题。

对于体心立方金属，还未得出 ΔV_{v}^{rel} 值，原因是难以测定绝对的 c_v^0 值(Schultz，1991)。对于密排六方金属，业已报道它们有与上述引用的面心立方金属相似的数值。

• p. 371 •

6.4.1.4 聚合团

公式(6-3)和(6-5)得出的 $c_v^0(T)$ 的 Arrhenius 行为与观测结果有偏离，文献中对于双空位对这种偏离的重要作用进行了广泛讨论。从 Arrhenius 图的非线性关系上，曾导出面心立方金属 Al，Cu，Ag，Au 和 Ni 中，双空位结合焓的数值从 0.2eV 到 0.5eV。但是，这种估算完全忽略了单空位形成焓可能随温度而变化。在 6.2 节中已经谈到，最近的理论计算得出上述相同金属的结合焓在 0.1eV 左右；因而，对于所观测到的非线性关系，不可能作这样的解释。

只预期发生单空位湮没的简单反应动力学，不符合复杂的回复特征；往往采用双空位的存在和迁移来说明这种复杂性。这种解释必须根据结合焓的新的理论结果，重新加以评价。关于 ΔV_{2v}^{rel} 的信息是不足的；对于集团尺寸一直到接近电子显微镜分辨率的多空位也是如此。已采用黄氏(黄昆)散射测量法，观测了 Au 中空位集团化本身的效应(Ehrhard 等，1979)，淬火试样在－25℃和＋80℃之间进行阶梯式退火，每个集团从 3 到 4 个空位直至 20 个空位。PAS 研究通过线型参数的特征变化也表明集团的形成。这个现象过去用来证实在退火第Ⅲ阶段中空位的移动性(Mantl 和 Triftshäuser，1978)。

已采用电子显微术研究了较大的空位聚合团(Rühle 和 Wilkens 的评论，1983)。其组态的拓扑结构包括位错环、堆垛层错四面体和空洞。用分辨率为 1～2nm 的常规透射电子显微镜观察到的聚合团，一般含有 10 个以上的空位。对于 X 射线漫散射也有相近的极限分辨率。场离子显微镜可以使小于 10 个空位组成的聚合团成像(Wagner 的评论，1982)。但是，还没有应用于那样一些问题，例如空位相遇而形成的小空位聚合团的形状和尺寸分布。Abromeit 和 Wollenberger(1987)编辑的会议论文集中的有关文章，对这个领域做了简要综述。

6.4.1.5 与其它缺陷的相互作用——固溶体中的空位

空位与间隙原子、位错、表面、溶质原子、Bloch 壁等缺陷发生相互作用。与间隙原子的相互作用决定了 Frenkel 对的复合(6.3 节)。与位错、界面及表面的相互作用控制了淬火试样中空位的湮没(6.4.1.1 节)。辐照试样中，在这类尾闾上的湮没与 Frenkel 对的复合相互竞争(6.3 和 6.4.3 节)。与溶质原子的相互作用决定了溶质扩散和相应的溶剂扩散。前面类型的相互作用，在标出的本章那些章节中作了简要讨论；空位与溶质的相互作用则在本节中论述。

• p. 372 •

为了获得有关空位与溶质相互作用的信息，过去在理论上已采取了许多不同的方法(Doyama 的评论，1978)。目前，从头计算法采用 KKR Green 函数法，基于在局域自旋密度近似中的局域密度函数理论(Klemradt 等，1991)。这个方法可以计算 Cu 和 Ni 中空位与 3d 和 4sp 溶质原子以及 Ag 和 Pd 中空位与 4d 和 5sp 溶质原子的最近邻相互作用。计算

结果，得出了如图 6-6 所示的数据。相互作用能正号表示空位与溶质相互排斥，负号则为吸引。对于 Ag 和 Pd 中的 sp 溶质原子，吸引作用与价差近似成正比。对于这种正比关系，过去在文献中在实验数据上讨论了很长时间；并且经常按照不同的模拟方法与晶格参数的正比关系进行对比(Benedek 对讨论作了简要评述，1978)。可以看到 Cu 和 Ni 中的 sp 溶质原子也有相同行为。Cu 和 Ni 中 3d 溶质原子的行为明显不同于 Ag 和 Pd 中 4d 溶质原子的行为，归因于它们的磁矩。磁交换能使排斥能减小到很低的数值。Klemradt 等(1991)发现，他们的数据与从溶质扩散测量结果得出的实验值符合得很好(见后)。作者们还报道了第二个溶质原子与空位溶质对的结合能的首次结果。这种组态以及高阶集团，对于了解溶剂和溶质扩散与溶质浓度的关系，是很重要的。

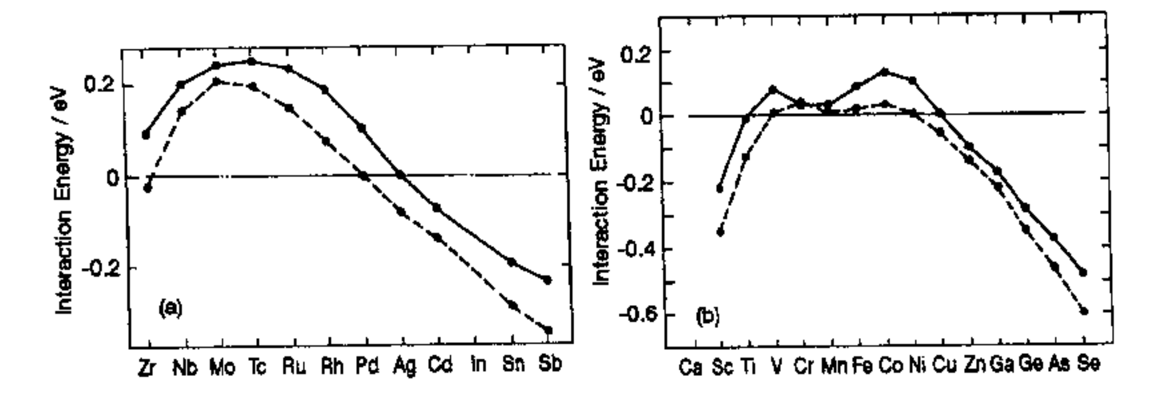


图 6-6 计算所得的一个空位与一个溶质原子的相互作用能。溶质元素示于横座标。溶剂在图(a)中实线是 Ag，虚线是 Pd；在图(b)中实线是 Cu，虚线是 Ni[引自 Klemradt 等(1991)]

测定空位溶质原子对的结合能 ΔH^{b}_{vsa}的直接实验方法，是把稀合金与纯溶剂金属的 DD 测量结果进行比较。在稀合金中，c^{0}_{v}由于增加一个项而增高，此项正比于 $c_{sa}\exp\left[-(\Delta H^{f}_{v}-\Delta H^{f}_{vsa})/(k_{B}T)\right]$。如 6.4.1.1 节所述，别的方法有平衡 PAS 测定法和淬火后的电阻率测定法，两者都进行稀合金与纯溶剂金属的对比(Doyama，1978)。Kluin 和 Hehenkamp(1991)对 Cu 和稀 Cu-Ge 合金的 DD 测量结果和 PAS 测量结果进行了仔细对比；经过重新评价估算 c^{0}_{v}的 PAS 模型后，两种方法得出很一致的结果。

· p. 373 ·

对于含有置换溶质的面心立方金属，空位溶质复合体的形成也影响溶质和溶剂的扩散。因此，稀合金中的溶质和溶剂原子的扩散系数，总是通过考虑近似的结合焓，回推到纯溶剂的自扩散系数。虽然如前所述，ΔH^{b}_{vsa}对 c^{0}_{v}的影响容易考虑；但是，对溶质和溶剂原子扩散系数的影响则更复杂。过去用过许多模型来描述溶质原子附近的原子跳动机制(Doyama，1978；Le Claire，1978；Faupel 和 Hehenkamp，1987)。多于一个溶质原子与一个空位结合对于扩散系数影响的更深入了解，可以通过这些扩散系数与溶质浓度的关系来获得(例如见 Faupel 等，1988)。Mehrer(1990)汇编了扩散系数的数据。

一个空位和一个溶质原子组成的复合体的结构，简单地是一对最近邻的点阵位置。这种复合体的原子位移或弛豫体积的细节，在理论和实验上都不清楚。但是，与特定溶质原子结合的双空位和三空位复合体的精细结构信息，得自于 TDPAC 测定(见 6.4.1.2 节)。

在 Al 和 Cu 中的 In 溶质原子，从双空位的最近邻位置弛豫到所造成的三个空位的中心。相似地，它从原来与{111}平面三空位最邻的位置弛豫到所造成的空位四面体的中心。通过离子通道效应得到同样的信息(Wiechert,1987)。

6.4.2 自间隙原子

6.4.2.1 形成

自间隙原子形成焓为几个电子伏特。因而，与空位相比，通过热激活产生是可以忽略的。用高能粒子辐照，把这样量级甚至更高的能量转移给点阵上的原子核。具有 400keV 动能的一个电子与一个 Cu 原子核正面碰撞造成约 20eV 的反冲能。由铀裂变发射的 2MeV 动能的中子，在正面碰撞时，转移给 Cu 原子核 125keV 的反冲能(详见 Corbett，1966；Seitz 和 Koehler，1956 和 Norgett 等，1974；Schilling 和 Ullmaier，本丛书第 10 卷，第 8 章)。

从 Manhattan 计划的原子核反应堆技术开始，就对材料的辐照损伤进行研究。基础性的问题促进了对于高能粒子与点阵原子相互作用的研究，以及由于这种相互作用而产生的 Frenkel 缺陷的行为的研究。本节中，我们注意在不同种类的辐照粒子，以及电子、离子和中子的情况下，Frenkel 缺陷的产生过程。当要确定在一定的粒子时间积分通量密度 Φ 的辐照下产生的缺陷浓度 c_d 时，需要涉及一些参数；我们在这里概略地叙述这些量。

电子辐照产生的 Frenkel 对

射入晶体的高能电子与靶原子的电子和原子核相互作用。电子电子相互作用决定了电子的阻止本领，在目前的能量范围(几个 MeV)内，它占入射电子总能量损失的主要部分。通过电子声子耦合引起电子能量损失，使试样发热。电子电子相互作用也使入射电子散射，偏离入射束的方向。当要确定通量密度时，必须考虑这种多重散射。

• p. 374 •

电子原子核相互作用会导致碰撞电子大份额的能量损失；但是，这种碰撞的概率小，因而电子的平均原子核能量损失(原子核的阻止本领)低。

反冲能 T 大于永久位移阈值 T_d 的碰撞，导致产生一个 Frenkel 缺陷。反冲能处于(T、$T+dt$)区间内的电子原子核碰撞的概率，取决于相对论性的电子被点状原子核散射的微分截面 $d\sigma/dT$(Mott,1932;Corbett,1966)。被能量 E 的电子撞击，反冲能处于(T_d,T_{max})区间内的原子核总截面由下式给出：

$$\sigma_d(E)=\int_{T_d}^{T_{max}(E)}\frac{d\sigma(E,T)}{dT}dT \tag{6-8}$$

式中，T_{max}是最大的转移能(正面碰撞)。

通过原子位移而产生稳定的 Frenkel 缺陷，要求这样的原子碰撞过程，它将空位和间隙原子分开得足够远，以免这些缺陷自发复合。自发这个词指的是没有热激活。力学上不稳定的 Frenkel 缺陷造成自发复合(Wollenberger 的评论，1970)。初始受撞击原子的反冲能，通过与邻近原子的碰撞而损耗。这样，为了达到空位与间隙原子之间所需的最小距离，就意味着经过大于这个最小距离内所发生的一系列原子碰撞的能量传递以后，至少能剩余间隙原子的形成能。计算机的模拟业已表明，满足这种条件的最佳方式是沿着面心立方

点阵⟨110⟩密排原子列的对中取代碰撞序列。初始受撞击的原子取代阵点上的最近邻原子；被取代的原子沿着相同的原子列取代它的最近邻；如此下去，直至反冲能被消耗到低于再继续发生一次取代碰撞所需的最小值。对中效应减少了撞击方向对⟨110⟩的偏离，使垂直于⟨110⟩的能量释放最低(Leibfried,1965)。最后被取代的原子终止在间隙位置上。实际上是与它的最近邻原子一起形成一个哑铃(Gibson 等,1960;King 等,1981,6. 4. 2. 2 节)。显然，初始撞击明显偏离主点阵方向，会导致多体碰撞，把有效的反冲能分裂成许多小的部分。因此，间隙原子只能在靠近空位处产生，在那儿不会稳定。通过这种方式，反冲能的大部分释放给声子系统。

• p. 375 •

点阵结构对于初始反冲能在众多原子间分裂方式的影响以及对于空位和间隙原子所需最小分离距离的影响，造成阈值 T_d 随撞击方向与晶格的取向关系而异。图 6-7 中示出了 Cu 的这种关系，它是 King 等(1981)用高压电子显微镜的电子束辐照试样后，用电阻率测量法得出的。在低于 10K 的温度下进行辐照。缺陷产生的速率用残余电阻率的增加速率来监测，测量试样的厚度约 400nm，辐照面积为 0. 1nm×0. 1nm。数据得自 6 种不同的电子能量，每种能量有 35 个不同的晶体学取向。可以看到 T_d 的最小值在⟨110⟩和⟨100⟩附近，与理论预测一致。

对无织构多晶体进行辐照，反冲撞击相对于晶格的取向分布是随机的。当计算反冲而产生 Frenkel 对的原子核总截面时，公式(6-8)是不合适的。T_d 的各向异性通常用位移概率 $P(T)$ 考虑进来：

$$\sigma_{\mathrm{d}}(E) = \int_{T_{\mathrm{d,min}}}^{T_{\max}(E)} P(T)\,\frac{\mathrm{d}\sigma(E,T)}{\mathrm{d}T}\,\mathrm{d}T \qquad (6\text{-}9)$$

现在 $T_{\mathrm{d,min}}$ 是在角度关系中的最小阈值。与图 6-7 角度关系相应的位移概率示于图 6-8。在某些较高的阈值，例如在 30eV 的情况下，这个位移概率通常用简单的阶跃函数(即各向同性阈值)来取代。用所谓的有效阈值来计算总截面。

图 6-7 Cu 的阈能 T_d 的各向异性。King 等(1981)用电阻率测量法得出。图中给出的是以 eV 为单位的 T_d 值。反冲动量指向相应的方向

采用残余电阻率来测定 Frenkel 缺陷浓度，也可以获得(除了如图 6-7 所示的各向异性阈能外)单位浓度 Frenkel 缺陷的比电阻率贡献 ρ_F，因为

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}\Phi} = \rho_F \sigma_d \qquad (6\text{-}10)$$

• p. 376 •

式中，Φ 是时间积分电子通量密度。在所引用的研究中得到 $\rho_F = 2.85\times10^{-4}\Omega$cm(Wollenberger 的评论,1983;Ehrhart 等的评论,1986)。

Urban 和 Yoshida(1981)采用完全不同

的方法监测缺陷产生的速率。他们在高于50K的温度下对各种金属进行辐照，并测定间隙型位错环的生核和长大速率，应用电子显微镜的高压电子束进行原位观测。这种方法只计数那些进行了长距离移动以聚集成环的间隙原子。因而，所观测到的阈能对产生长距离移动的间隙原子有效。50K 时的结果与前面所述的结果在实验误差范围内相吻合。Urban 等(1982)观察到随着辐照温度进一步升高，T_d 显著减小(例如：Cu 在 550K 时为 10eV，相比之下在 80K 时为 17eV)。

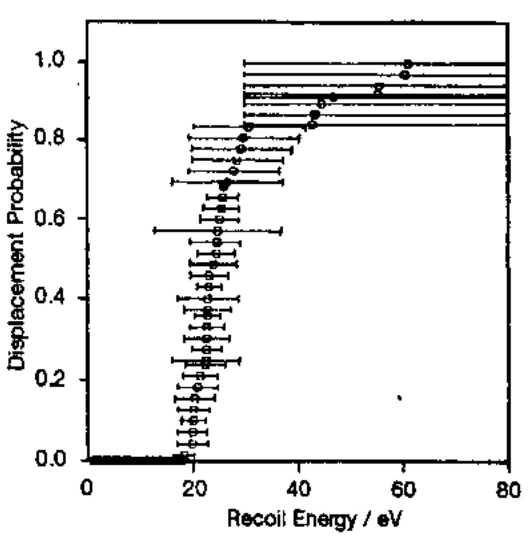


图 6-8 Cu 的位移概率与反冲能 T 的关系，得自示于图 6-7 的阈能各向异性。误差棒指出公式(6-8)与电阻率测量数据相吻合的误差

为了防止自发复合所需的空位与间隙原子之间的最小间距，确定了空位周围间隙原子不稳定的自发复合体积。用计算机模拟发现这个自发复合体积也是各向异性的。这种自发复合使按照公式(6-9)得出的缺陷产生速率降低到某个有效值，这个值近似线性地随缺陷浓度增加而降低。业已存在于试样中的 Frenkel 缺陷所产生的自发复合总体积，必须从产生缺陷的有效试样体积中扣除。根据线性降低的损伤率的形态，确定出自发复合体积约为 100Ω(Wollenberger，1970)。

中子和离子辐照产生的缺陷

原子核反应堆技术提出了高能中子产生辐照损伤的问题。与电子相比，中子是重的入射粒子。通过正面碰撞，受撞击的靶原子核的最大反冲能由下述经典公式给出：$T_{max}=4MmE/(M+m)^2$，这里 E 是入射中子能量，m 和 M 分别为中子和靶原子的质量。对于 Cu，我们得出 $T_{max}\approx E/16$；在 1.6MeV 裂变中子的情况下，平均反冲能$\langle T\rangle=5\times10^4$eV。这个能量比位移阈能大 3 个量级。因此，其损伤特征与电子辐照损伤完全不同。在较仔细考察这类损伤的细节以前，我们认为用具有 5×10^4eV 入射能量的试料离子轰击试样(自离子辐照)，其效果应与裂变中子辐照相同。确实，自离子辐照是经常用来模仿中子辐照的一种方法。自离子辐照的重要优点是没有核反应，从而避免使用放射性试样。用反应堆的中子辐照，通常要引起高的放射性，使辐照后的性质测量只能在热室中进行。自离子辐照的主要缺点是离子在固体中的射入距离有限，从而限制了试样的允许厚度，以致例如使力学试验不能进行或者不可信。对具有能量级为 10^5-10^6eV 的自离子，100～200nm 厚的试样可以均匀地受损伤。当所要进行的测量需要试样的厚度为 10～100μm 时，往往采用能量范围在 10^7eV 左右的轻离子，如象质子、氘核和 α 粒子(Jung 和 Ullmaier，1990；Gavillet 等，1988)。

• p. 377 •

获得反冲能大到 10^5eV 的点阵原子，在点阵中起入射粒子的作用。它们激发出所有反冲能都远大于位移阈能的整个级联碰撞。碰撞截面随动能的减小而增大。因此，碰撞空间密度和由此产生的缺陷空间密度在级联过程趋向终止时显著增加。

对于高反冲能范围内的碰撞，可以按二进制碰撞处理；因而可以用线性玻尔兹曼型输

运方程来描述(Kinchin 和 Pease,1955)。这些作者们计算了具有反冲能高于位移阈值 T_d 的所有移位原子,得出 $n=T/(2T_d)$,n 是能量为 T 的初始反冲核造成的级联中的移位原子数。在能量低于 10^2eV 的情况下,这种模型和二进制碰撞的近似一起都不适用了。在低能范围内,多重碰撞事件构成所谓的位移峰值。这个位移峰值还对理论处理造成显著困难。在级联中心原子密度显著减小(Diaz de la Rubia 等,1990),不能可靠地把在完整晶体中有效的多体势应用到这个区域。另一方面,在这个区域内的原子输运对定量了解所谓的原子混合十分重要。在实测的混合效率与按二进制碰撞规则计算的原子输运之间还有显著的偏差(Wollenberger,1990)。

这样,在用公式(6-8)导出总截面积 σ_d时,就必须把级联过程中产生的缺陷数目 n 考虑进来,从而改写为

$$\sigma_d(E) = \int_{T_{d,eff}}^{T_{max}(E)} \frac{d\sigma(E,T)}{dT} n(T) dT \tag{6-11}$$

现在,$d\sigma/dt$ 分别是中子与原子核或离子与原子核碰撞时的靶原子微分截面。通过计算机模拟,函数 $n(T)$ 写作 $n=0.8T_{dam}/(2T_{d,eff})$,这里 T_{dam}是初始受撞击原子的总反冲能,扣除了在级联碰撞序列中释放出来的电子能量损失。例如,在Ni 中,大于 10^4eV 时这种损失变得重要;在 10^6eV 时约占总能量的 60%。用计算机模拟发现,这个阈值 $T_{d,eff}$约为用电子辐照测定的最小阈值的两倍。对于接近阈值的能量,n 确定如下:对于 $T_d \leqslant T \leqslant 2.5T_d$,$n=1$;对于 $T<T_d$,$n=0$。中子散射与离子散射的微分截面与 T 的函数关系完全不同。这是由于前者是中子与靶原子之间的核力作用;而后者是库仑相互作用。对于中子散射,并在不太高的中子能量下,对于 $0 \leqslant T \leqslant T_{max}$,$d\sigma/dT \approx$常数。带电粒子之间的库仑相互作用,使微分截面与 $1/T$ 成正比。对于固体中的离子散射,因为心部电子对核电荷的部分屏蔽作用,所以这个关系要进行修正。

业已在宽的反冲能范围内,采用电阻测量法广泛地研究了公式(6-11)对于离子辐照的有效性(Averback 等,1978)。得出的结果是实测的截面一般比计算值低。对于 Ni,有效系数 $\xi=\sigma_d$(实测)$/\sigma_d$(计算)随 n 的变化示于图 6-9。

· p. 378 ·

由于公式(6-11)中使用微分截面 $d\sigma/dT$ 时没有计及自发复合,并且在用以计算 n 的计算机模型中对自发复合也可能没有充分考虑;因而可以预期有效系数小于 1。这些数据指出,随着级联尺寸的增大,由于复合而造成的缺陷消失急剧增加。当在缺陷易动的高温下进行辐照时,复合的份额更大。辐照促进扩散,例如辐照时的长程物质输运,和那些与原生级联缺陷复合或形成集团以后剩下的缺陷份额有关。其百分数示于图 6-10。

通过计算机模拟和实验测定,得到有关缺陷级联的结构和体积的信息。图 6-11 上给出模拟计算结果的一个例子。该图示出在一个级联中的缺陷密度波动很大。也示出空位倾向于聚集,而间隙原子大多按单个缺陷排列。

· p. 379 ·

实际的级联已用电子显微镜成像(Jenkins 和 Wilkens,1976;Kiritani,1982,1987)和场离子显微镜成像(Seidman,1978)。场离子显微镜确实可以分辨出单个点缺陷,从而直接成像出缺陷的排列;然而电子显微镜只能使缺陷聚合体或无序区形成衬度像。在后者的情况下,长程有序合金受离子辐照,级联中的位移碰撞产生无序区,用有序点阵的超晶格衍射,

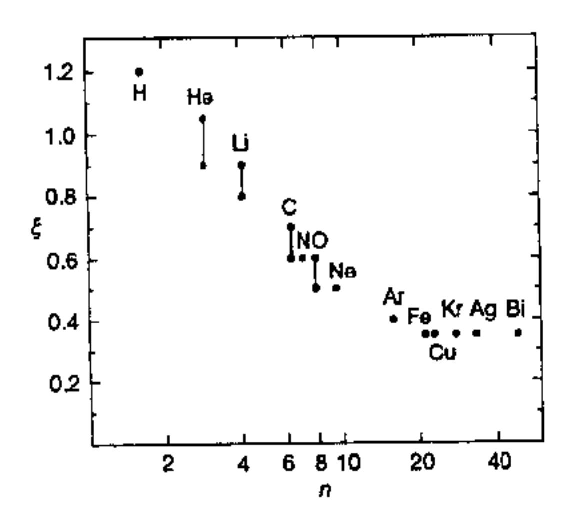


图 6-9 Ni 在 4.2K 下缺陷产生的有效系数 ξ 随每次级联碰撞所产生的平均缺陷数目 n 的变化。数据点上标明了辐照所用的离子种类。对于 He、Li、C 和 O 示出了数据的分散(Averback 等，1978)

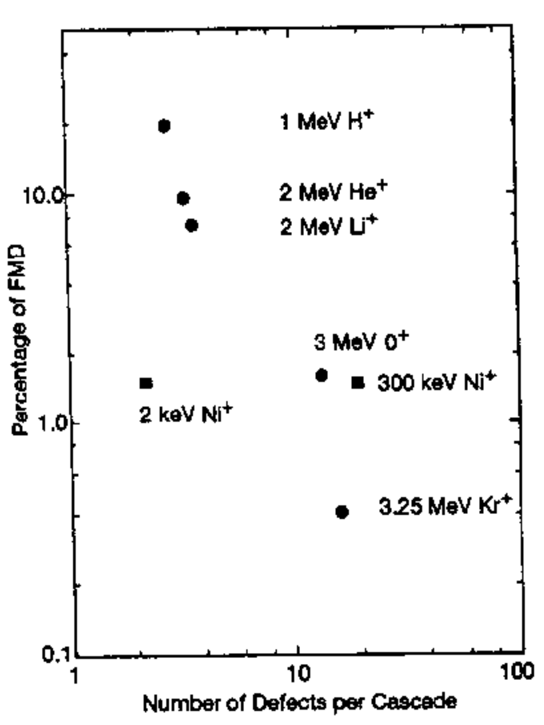


图 6-10 自由迁移缺陷(FMD)百分数随 Ni 中每次级联碰撞产生的平均缺陷数目 n 的变化。图中指出了辐照离子。方形点系指自扩散测量(Naundorf 和 Wollenberger，1990)圆形点是杂质扩散(Wiedersich，1990)

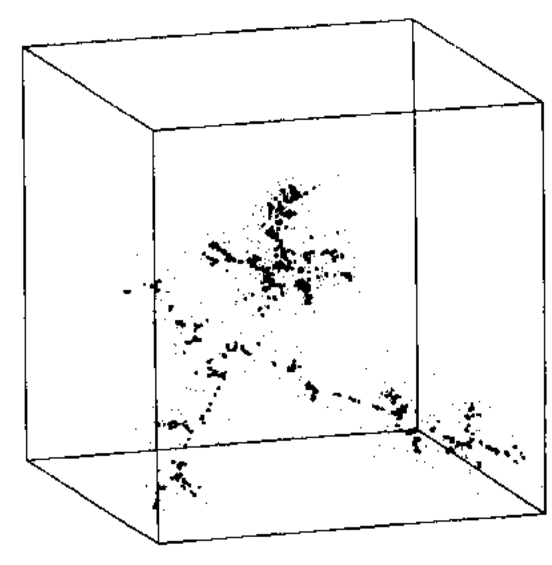


图 6-11 计算机模拟得出的一个位移级联，对 Cu，$T=2\times10^5$eV。初始撞击发生在图的左下方。大点子是空位，小点子是间隙原子。立方体边长为 125 个最近邻原子间距(Heinisch，1981)

在暗场下可以显见这种区域。用黄氏 X 射线散射法和小角度同步辐照散射法获得了缺陷级联结构的更多信息(Peisl 等，1991；Rauch 等，1990)。这些研究发现，在 4.2K 下受核反应堆中子辐照的 Cu 中，形成间隙和空位型的环。环的半径约 1nm。得出 Fe 在相同的辐照条件下，存在具有平均每个集团 1.5 个间隙原子的聚合体，以及除 40%的单空位外有 60%的双空位。这些级联的半径，对于间隙原子是 1.5nm，对于空位是 2.2nm。所有这些数值得自约 10keV 的平均损伤能。

就产生损伤来说，正如这里已作过的处理那样，仅把穿行离子的电子能量损失考虑为减少有效损伤能的一个损失项。电离损失视为向试样的环境散热。只要电离密度(阻止本领)处在适用于入射离子能小于几个 MeV 的量级范围内，这种处理是正确的。对于 GeV 量级的重离子能，出现全新的产生损伤的方式。对于这些离子，电子阻止本领达到 10keV/nm 量级，比原子核阻止本领大二个量级。这类辐照产生管状损伤区，称为径迹，它

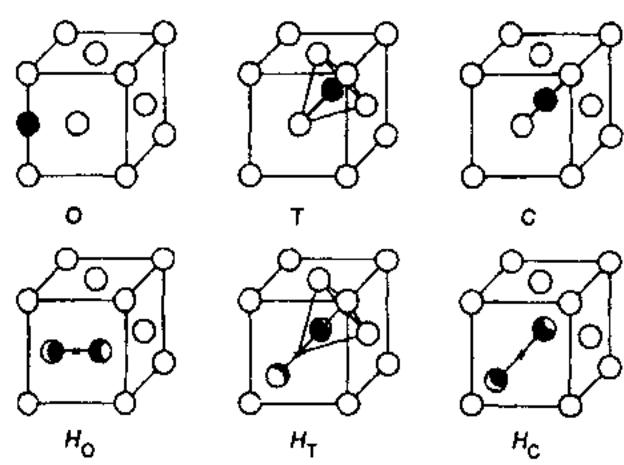


图 6-12　面心立方晶格中的自间隙原子组态。O,T 和 C 是八面体、四面体和挤列子;H_o,H_T 和 H_c 分别指沿〈100〉,〈111〉和〈110〉方向的哑铃状间隙

在非金属材料中早已熟知。现在,在 Ni－Zr 合金中也观察到了这种径迹。对于纯金属经这类辐照后,观测到辐照诱发电阻率增加的现象;业已用 Frenkel 缺陷沿离子穿行路径呈管状排列,来成功地对此作出解释。Dunlop 和 Lesueur(1992)对这个专题进行了评述。

6.4.2.2　自间隙原子的结构

对于面心立方晶格考虑了如图 6-12 所示的自间隙原子的各种组态。其形成焓的理论计算值,对 Cu 在 2—4eV 之间,对 Ni 为 4eV。尽管不同作者所得的值有很大差异,但是普遍得出 H_0组态是稳定组态。不同组态的形成焓与最小值的差别不大于 15%;对于 2 或 3 种不同的组态,差别低于 5%。对于体心立方晶格,也发现哑铃组态是最稳定的。此时,它的取向是沿着〈110〉,而不是面心立方晶格时的〈100〉。对密排六方的镁,不同作者发现,类似 c 哑铃、八面体、四面体以及三角形间隙和沿 a 和 c 方向的挤列子的组态是最稳定的(详见 Wollenberger,1983 和 Ehrhart 等,1986)。

• p. 380 •

关于间隙组态的实验信息得自 X 射线漫散射以及力学或磁性弛豫试验。X 射线漫散射分析利用的是,在 Bragg 反射以外的强度分布中所包含的信息。这种强度来源于晶体的不完整性。对于点缺陷,在它周围的原子位移造成了漫散射。其强度出现在示于图 6-13 的其它散射贡献的背底上。因为对应于点缺陷的强度比 Compton 散射的低 1 到 2 个数量级;所以只有把无间隙晶体与含间隙晶体的强度,进行很仔细的对比,才能可靠地测定出对应于该缺陷的贡献。

• p. 381 •

漫散射强度分布中包含了关于原子畸变对称性以及畸变程度的信息。把计算所得的强

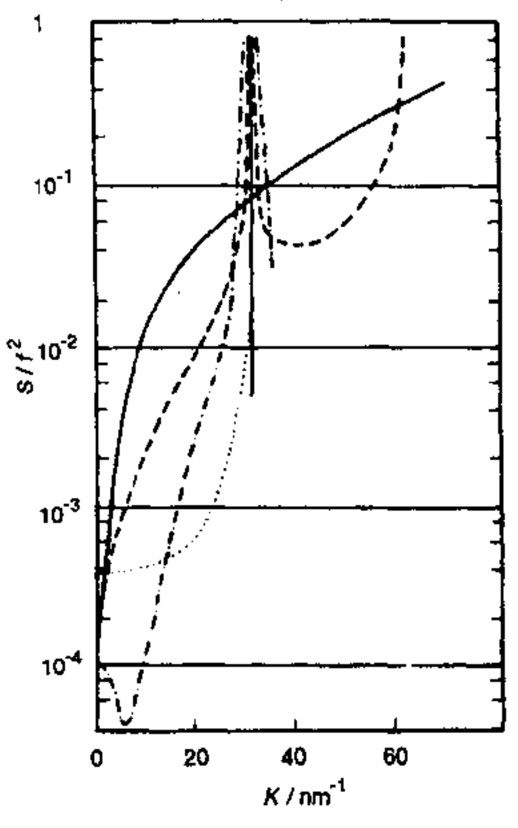


图 6-13　Al 的 X 射线漫散射截面与平行于[100]的波矢 K 的关系(λ=0.154nm),引自 Ehrhart 等(1974)。线型说明:—— Compton 散射,------在 4.2K 下的热漫散射,-·-·-·〈100〉-对分间隙的贡献和……空位的贡献,两者的浓度为 5×10^4

度分布与实测结果进行比较，用这种办法来确定未知组态。图 6-14 上示出对于 Al 的这种比较。〈100〉哑铃组态的一致性是令人信服的。计算结果，两个哑铃原子之间的距离为 0.85 个最近邻原子间距(nnd)。哑铃的 4 个最近邻必须向外位移约 0.07nnd，才能获得这样的一致性。

点缺陷周围的长程原子位移场决定了在低散射矢量处的散射。因为这种位移场的各向异性反应了间隙原子组态的对称性，所以在紧靠 Bargg 峰处的强度测量(黄氏散射法)也能分辨出间隙的对称性。虽然为了获得可靠的结果，必须用高分辨技术；然而整个实验费用和对试样质量的要求，比远离布拉格峰的 X 射线漫散射测量法要低。这个优点是由于在布拉格峰附近缺陷诱发散射强度很高。黄氏散射业已专门用于研究点缺陷集团(Ehrhart 等，1986)。

由于 X 射线散射给出了自间隙原子周围的原子畸变，因而也可以用它来测定弛豫体积 $\Delta V_{\mathrm{I}}^{\mathrm{rel}}$。这个体积就是当一个多余的原子被引入晶体并参与间隙原子组态时，该晶体的膨胀体积。实验数据给出在表 6-1 中。可以认为对于面心立方晶格 $\Delta V_{\mathrm{I}}^{\mathrm{rel}}$ 的值约为 2 个原子体积。引入原子给出 1 个原子体积；多出的那部分体积是由于间隙原子扰乱了原子的规则密排。扰乱面心立方结构显然比扰乱较松散的体心立方结构所需要的附加体积大。用力学或磁性弛豫测量法来测定间隙原子组态，实质上是测量间隙原子动力学性质的对称性。这将在下节中处理。

• p. 382 •

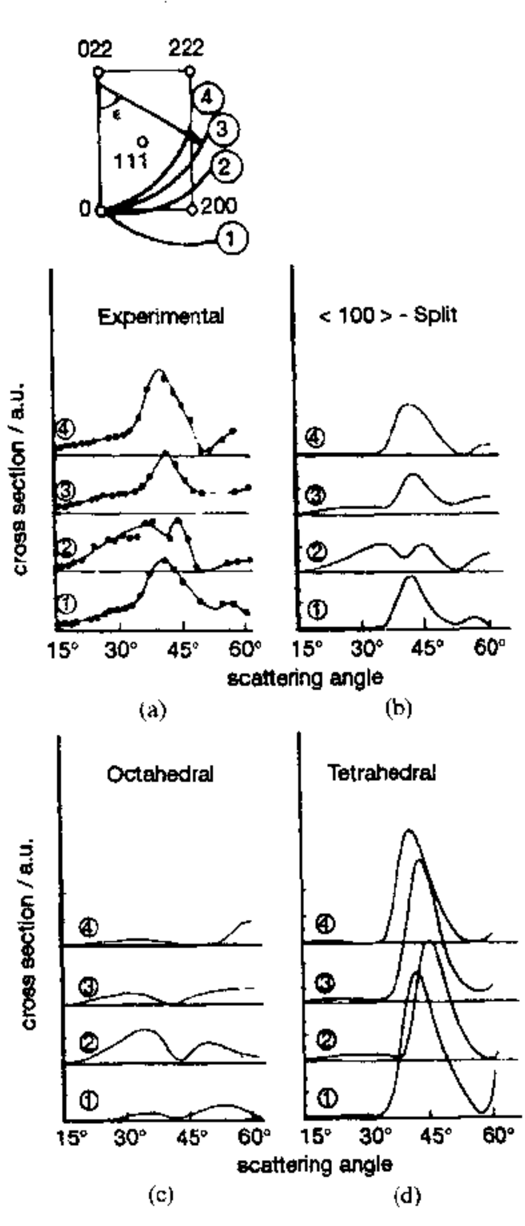


图 6-14 X 射线漫散射强度的比较，Al 在 4.2K 经电子辐照。(a)实验结果，(b)到(d)是按图 6-12 中间隙原子组态 H_0，O 和 T 的计算结果。数字 1 到 4 指的是图上部 Ewald 球的圆周(Ehrhart 等，1974)

表 6-1 自间隙原子的弛豫体积*

金属	Al	Co	Cu	Fe	Mo	Ni	Pt	Zn	Zr
$\Delta V_{\mathrm{I}}^{\mathrm{rel}}/\Omega$	1.9	1.5	1.6	1.1	1.1	1.8	1.8	3.5	0.6

* 参见 Wollenberger(1983)和 Ehrhart 等(1986)。

6.4.2.3 自间隙原子的动力学性质

自间隙原子的动力学行为似乎相当特殊(也见本卷 Schober 和 Petry 编写的第 5 章)。

实际上,它比静态性质更明显地反映出大的晶格畸变的影响。从第一次对经低温粒子辐照后的试样进行电阻率回复测量以来,人们普遍认为,在 30K 附近,在 Al,Cu 和 Ni 之类的金属中,间隙原子可以自由迁移;并测得其迁移激活焓约为 0.1eV(Corbett 等,1959)。它比空位迁移激活焓小一个数量级(见6.4.1.2节和图 6-15)。正如在前节中所讨论的那样,这个低的数值与间隙原子形成焓对其组态的不敏性相适应。间隙原子周围大的点阵弛豫决定了形成焓的主要部分;当哑铃越过鞍点时,只增加几个百分点。业已用计算机模拟研究了迁移行程的细节(Scholz 和 Lehmann,1972;Imafuku 等,1982)。对 Cu 和体心立方 α-Fe,所得到的最可能的途径示于图 6-16。在面心立方结构中,它由重心平移一个原子间距和哑铃轴转动 90°组成。在重心固定下轴转动 90°所需的激活焓是这种迁移行程的 4 倍(Dederichs 等,1978;Lam 等,1981)。对于体心立方结构也有一个原子间距的平移,但是轴只转动 60°,得到激活焓为 0.21eV。在这种结构中,不平移只转动 90°,其能量只比迁移行程大 0.04eV。

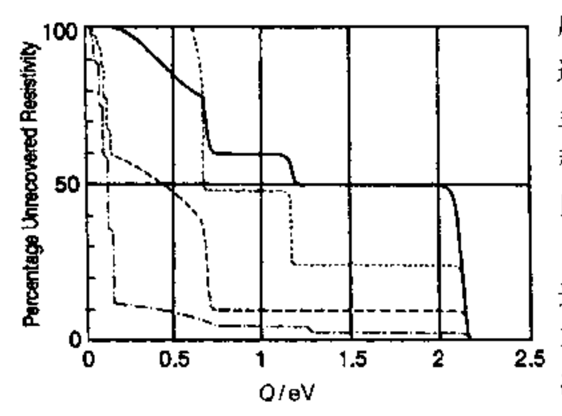


图 6-15 贵金属(除 Au 以外)的电阻率回复谱,作为热激活湮没过程激活能的函数,引自 Bueren(1961)。预处理分别为:用电子辐照(-·-),用中子辐照(---),淬火(……)和冷加工(—)

• p. 383 •

计算机模拟进一步揭示了面心立方结构中〈100〉哑铃的低频(共振模式)和高频(局域模式)振动模式(见图 6-17)。如图 6-18a 所示,沿着〈100〉相反方向振动的哑铃原子,两个原子之间的平衡间距小(0.77 最近邻原子间距),使耦合弹簧有很高的力常数。这种耦合产生局域模式,其频率远高于最大晶格频率 ω_{max}(见图 6-17 中的 A_{1g})。

对于如图 6-18(c)所示的位移方向,两个哑铃原子之间的强烈压缩弹簧,引起垂直作用于哑铃轴的反弯曲弹簧分量。所造成的力常数是小的,从而产生一个低频共振模式(见图 6-17 左边的 E_g)。另外一个共振模式(A_{2u})是由图

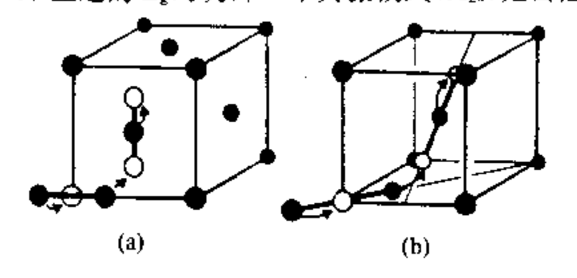


图 6-16 计算机模拟所得的迁移行程:(a)面心立方晶格中〈100〉对分间隙原子的迁移;(b)体心立方晶格中〈110〉对分间隙原子的迁移

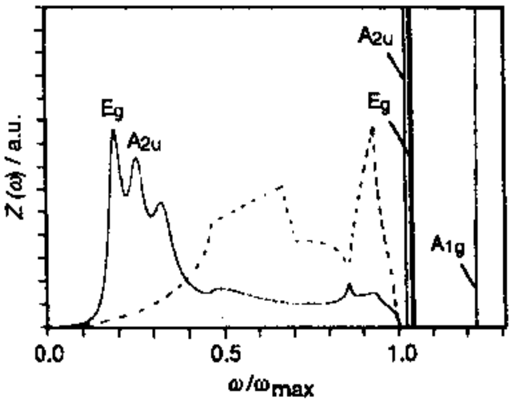


图 6-17 面心立方晶格中的〈100〉对分间隙原子的局域频率谱(在晶格所有方向上的平均),用修正的 Morse 势表示 Cu 的行为(Dederichs 等,1978)。虚线是完整点阵。局域模式:$\omega > \omega_{max}$;共振模式:$\omega < \omega_{max}$

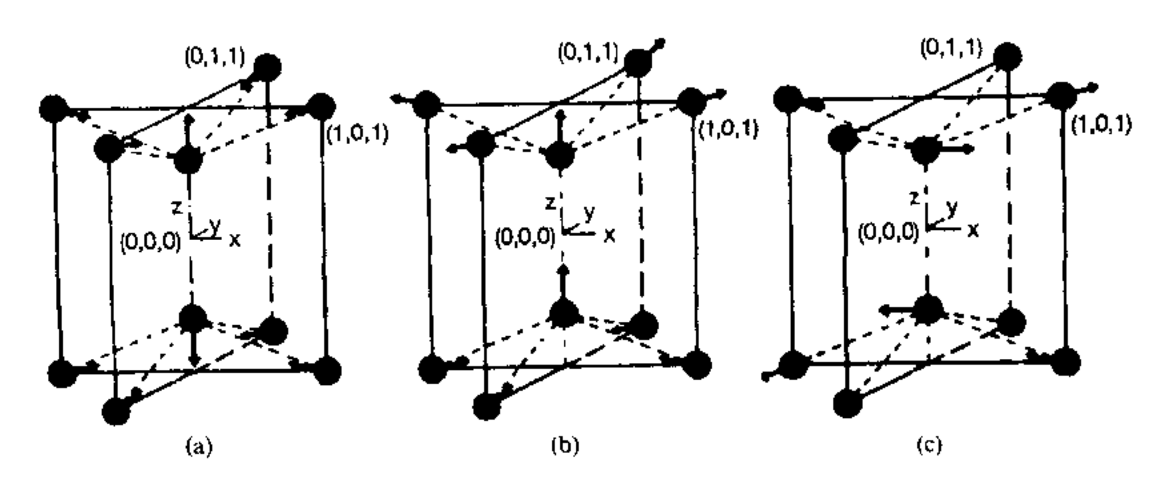


图 6-18 面心立方晶格中〈100〉对分间隙原子的局域和共振振动模式：(a)局域模式 A_{1g}(见图 6-17)；(b)共振和局域模式 A_{2u}；(c)共振和局域模式 E_g。箭头指出振动方向

6-18b 所示的原子运动激发出来的。低频共振使哑铃原子的热位移比规则点阵原子的热位移大。50K 时，其均方位移$\langle S^2\rangle$约为规则点阵位置上原子的 2 倍；150K 时，约为 3.5 倍。由于图 6-18(c)所示的共振模式把哑铃原子引向迁移行程的鞍点组态，而且这种模式的热总数在 20K 时已开始增加；因而间隙原子迁移在 30K 附近开始(图 6-15 和图 6-19)就不难理解了。间隙原子迁移是否遵循 Arrhenius 行为的问题，已由 Flynn(1975)得到了肯定答案。这种解释根据的是经典激发的共振模式。沿着迁移路径能量曲线平坦，是反弯曲弹簧作用的直接结果。

· p. 384 ·

间隙原子与其它缺陷相比具有高的热活动性，这可以从根据 Van Bueren(1961)的结果所作的图 6-15 上清楚地看到。激活焓在 0.1eV 附近的电阻率回复，是由间隙原子迁移而湮没的结果。间隙原子迁移性质的更详细情况可以从图 6-19 上看到，它示出 Pt 经电子辐照后的温度微分电阻率回复曲线。阶段 I_A、I_B 和 I_C是由于近 Frenkel 对的湮没引起的。这种一级反应(峰温和形状与起始电阻率即缺陷浓度无关)来源于空位与间隙原子的强烈相互吸引作用。

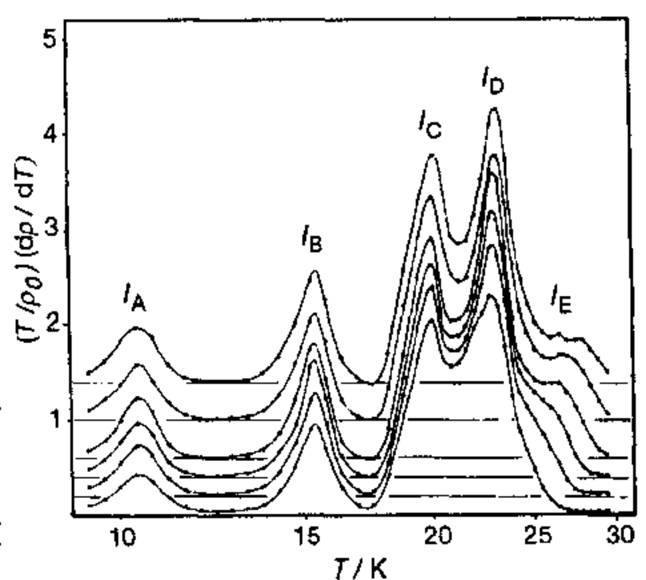


图 6-19 温度－微分等时回复曲线，Pt 受电子辐照到 6 个不同的电阻率增量(缺陷浓度)，引自 Sonnenberg 等(1972)。曲线由下向上，其电阻率的增量分别为 1.93、7.90、21.7、56.2、104.6 和 227.0nΩcm

阶段 I_D和 I_E分别是由于自由迁移的间隙原子与不可动空位的相关和不相关复合引起的(Sonnenberg

等,1972)。

哑铃间隙的反弯曲弹簧作用也引起哑铃间隙的高弹性极化率。施加{100}〈001〉切应力正好激发图 6-18(c)所示的游离共振模式。计算机模拟表明,由于该弯曲弹簧的作用,哑铃轴的转动角度是宏观切变角度的 20 倍。对受 α 粒子辐照的多晶体 Cu 试样的测量结果,首先发现了这种大的负弹性模量的变化(König 等,1964;Wenzl 的评论,1970)。Holder 等(1974)报道了在含有随机分布单一 Frenkel 缺陷的单晶体中的首次测量结果,对象是受热中子辐照的 Cu(热中子产生的反冲能接近于位移阈值,相似于 1MeV 的电子辐照),Rehn 和 Robrock(1977)报道了 Cu 受电子辐照的结果。Holder 等(1974)所得的数据示于图 6-20,证明对 $C=c_{44}$的影响最大。这些数据用超声衰减法测得。Rehn 和 Robrock(1977)用扭摆内耗测量法得到相同结果。间隙原子浓度对前者测量结果为 10^{-7},对后者测量结果为 10^{-4}。弹性模数的相对变化给出在表 6-2 中。已知淬入空位引起弹性常数的变化小得多。这些数据确实对间隙原子是有效的。如果 Al 中的间隙原子浓度能够增加到 3.7at.%(只是假设,由于自发复合限制 c_d到约 0.5at.%),并且软化过程线性地增加到这个浓度,则晶体对于{100}〈001〉切应力是不稳定的。表 6-2 中 Mo 的数据,模量 C'的负变化最大,指出在体心立方结构中的对分间隙是〈110〉取向。

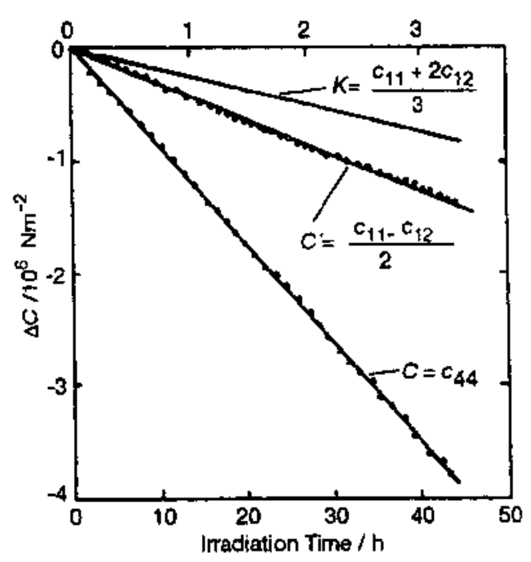


图 6-20 在 4.2 K 下电子辐照使 Cu 单晶体弹性模数的降低(Holder 等,1974)

• p. 385 •

表 6-2 存在间隙原子而引起的归一化相对弹性模量变化*

金属	Al	Cu	Mo
$-\frac{1}{c_i}\frac{\Delta C}{C}$	27±2	17±2	5.5±2
$-\frac{1}{c_i}\frac{\Delta C'}{C'}$	16±2	16±2	14±2
$-\frac{1}{c_i}\frac{\Delta x}{x}$	—	2±2	—

* 数据来源:Al 得自 Robrock 和 Schiling(1976);Cu 得自 Rehn 和 Robrock(1977);Mo 得自 Jacques(1982)。

解释由于存在间隙原子而引起负的模量变化是一个长期存在的问题,在用计算机实验发现这种共振模式以前未能解决。承受高应力的耦合弹簧具有增大的力常数,总是导致正的弹性模量变化,这是引起反复讨论的原因。业已作出显著努力,采用非弹性中子散射测量方法来证实存在图 6-17 所示的那些软模式。因为效应弱,很难证实。Nicklow 等(1979)报道了唯一的肯定结果。观察到声子色散曲线的类共振微扰,与预期的行为一致。考虑这些弹性模量的数据,定量计算得出哑铃间隙的共振频率 f_r 为 0.8×10^{12}Hz。Ded-

erichs 和 Zeller(1980)已导出 fr 和弹性模量之间的定量关系。

6.4.2.4 自间隙聚合团

计算机的计算结果表明,面心立方晶格中间隙原子的结合能约为 1eV(Ingle 等,1981)。面心立方晶格中最稳定的双间隙原子组态由轴互相平行的哑铃组成。它们的重心位于两个最近邻位置,处于与哑铃轴垂直的平面上。每个间隙原子进入这双原子组态,其弛豫体积减小约 10%。一直研究到形成 36 个间隙原子的丛簇。得到的结果是,大于约 10 个间隙原子时,二维的(111)堆垛层错环比三维集团更稳定。结合能从 1eV 增加到较大集团时的每个间隙原子大于 2eV。从单个间隙原子到 36 个间隙原子的环,每个间隙原子的弛豫体积减少约 25%。双间隙原子的迁移焓与单间隙原子大致相同。对于三间隙原子,则是单缺陷的一倍。

• p. 386 •

X 射线漫散射,黄氏散射以及力学弛豫的测量结果,推断出存在小的多重间隙排列。图 6-21 中示出了 Al 经电子辐照并在 40K 退火后的 X 射线漫散射数据,并与两个不同双间隙原子组态的计算散射曲线进行比较。对于黄氏散射强度,含有 n 个点缺陷丛簇的强度是 n 个单间隙原子强度的 n 倍。可以容易地监测到这种丛簇的形成,这是由于黄氏强度与波矢量之间的 K^{-2} 关系在较高 K 值时被 K^{-4} 关系取代。根据 K^{-4} 有效性的边界,可以估算出丛簇的半径。对于 Al 并且在与图 6-21 相同的实验条件下,得到 $N=2$(图 6-22),这与从漫散射结果得出的结论一致。对于 Cu,在回复第 I 阶段结束时,发现有 5 到 10 个间隙原子的小环状丛簇。根据这个没有小于 5 个间隙原子丛簇的情况,可以推断在 Cu 中,双间隙和三间隙与单间隙一样,在这个相同的温度区间都是易动的。在 Au,Al,Cd,Co,Mg,

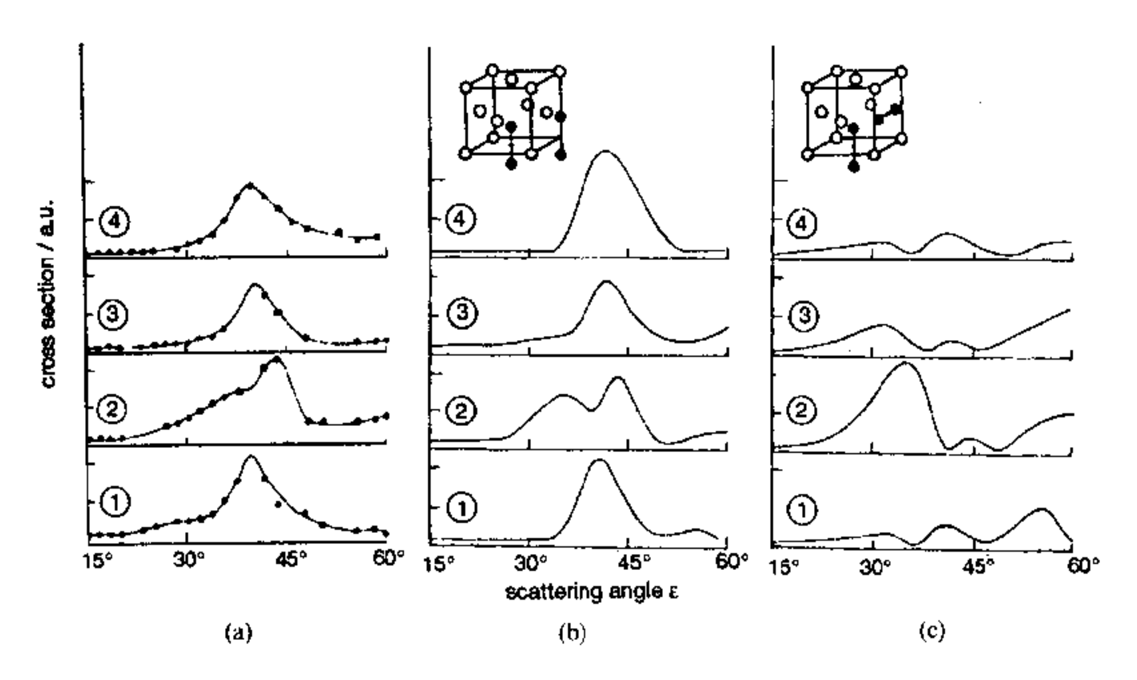


图 6-21 X 射线漫散射强度的比较,Al 在 4.2K 下被电子辐照,然后加热到 40K。(a)实验结果,(b)和(c)是两种不同双间隙原子组态的计算曲线。数字 1 到 4 的意义同图 6-14(Ehrhart 等,1974)

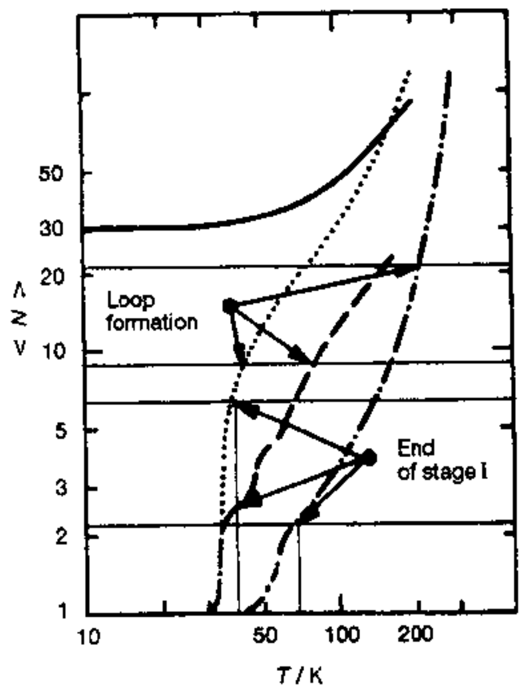


图 6-22 组成丛簇的平均间隙原子数目与退火温度的关系。曲线对应的金属：Au(-),Cu(……),Al(----)和 Ni(-・-・-)。起始缺陷浓度约 300ppm(Ehrhart 等,1968)

Nb,Zn 和 Zr 中也用黄氏散射发现小的间隙原子丛簇(Ehrhart 和 Schönfeld,1982)。Au 在 10K 时,已发生强烈的间隙原子丛簇化(图 6-22),这与发现在 0.3K 时的间隙原子活动性(Birtcher 等,1975)相一致。

・p.387・

对于体心立方晶格,计算机计算得出的结果,两个哑铃,其轴沿〈110〉互相平行,重心位于最近邻位置并处于与轴垂直的平面上,这种组态是最稳定的。结合焓为 0.9cV;迁移焓与单间隙原子的近似相等。

6.4.2.5 自间隙原子与溶质的相互作用

通过对受辐照金属的回复测量,明显可见溶质原子陷获迁移的间隙原子,其温度范围取决于溶质种类,从第 I 阶段到第 II 阶段到第 III 阶段的温度。图 6-23 上给出一个例子。业已用电阻率测定法详尽地研究了陷获和脱陷的动力学(Schilling 等,1970;Takamura 等,1987)。因为陷获是在间隙原子迁移时发生,所以捕获率是扩散控制的。对于三维迁移的缺陷,捕获半径 γ_t是控制速度的量,为溶质所特有。通过测量在第 I 阶段以上温度时的电阻率辐照损伤率来测定这个量(Wollenberger 的评论,1978)。得到 Cu 中溶质的这个半径为 1－2nnd。根据分解温度(图 6-23 中为 100K),可以推导出分解焓,并得知 Cu 中许多溶质的值在 0.1－0.4eV 之间。对类似 Ni 和 Cu 的许多溶质,用电阻率测量观测不到有陷获发生。对于 Cu 中的 Be,得到分解焓大于 1eV。值得指出的是,由电阻率测量所断定的陷获,意味着在陷阱中是不可动的。如果溶质和自间隙原子作为一个复合体,在其形成的温度下可动的话,电阻率的测量不会指示出有任何复合体形成。对于 Cu 中的溶质 Be,观测到它发生间隙输运,迁移焓约为 0.6eV(Gudladt 等,1983)。这个值与对混合哑铃迁移的理论预测符合得很好(见图 6-25)。溶质 Be 的体积错配约为－30%。对于 Cu 中的 Ni,错配几乎为零。在回复测量中观测不到陷获阶段。在高浓度的 Cu-Ni 合金中观测到低温短程有序化,这说明有混合哑铃输运过程(Poerschke 和 Wollenberger,1980)。对于 Ni 中的溶质 Si,根据辐

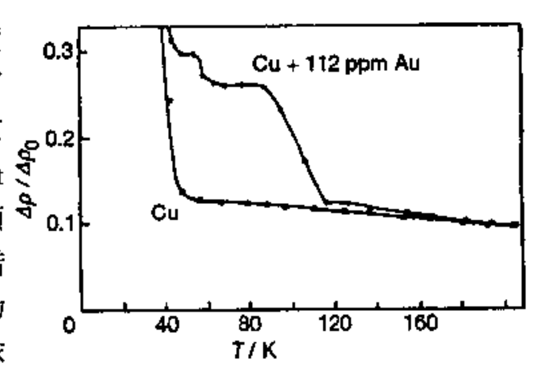


图 6-23 在 4.2K 受电子辐照的纯 Cu 和稀 Cu-Au 合金的等时电阻率回复(Cannon 和 Sosin,1975)

照诱发偏析的测量结果，也可得出相似结论。

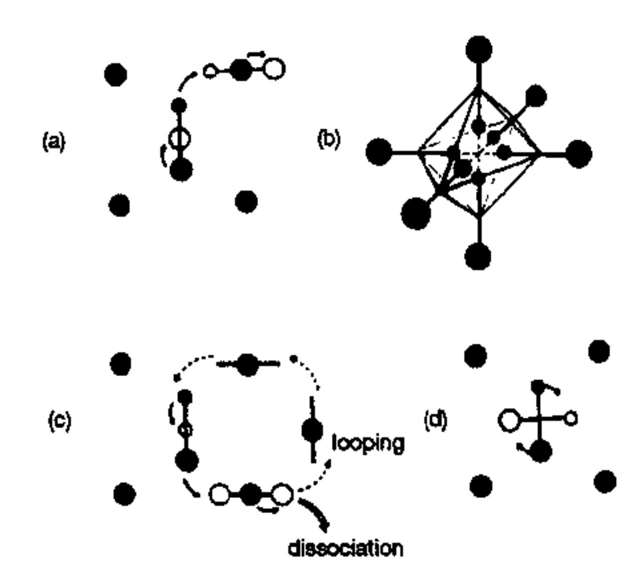


图 6 24　面心立方晶格中混合哑铃的单元跳动：(a)溶质跳动，(b)溶质围绕八面体间隙位置作笼式运动而依次形成 6 种混合哑铃，(c)使溶质发生长程输运的溶剂和溶质原子的跳动顺序，(d)混合哑铃的转动(Dederichs 等，1978)

· p. 388 ·

用计算机模拟间隙原子和溶质相互作用是困难的，原因是还不了解溶质在基体中原子相互作用势的细节。Dederichs 等(1978)简单地把 Cu-Cu 相互作用势移动一定距离 γ_0，用这个办法来模拟 Cu 中的溶质。增大相邻原子平衡间距以模拟大尺寸的溶质；减小间距则用以模拟小尺寸的溶质。这样的模拟得出了许多有意义的结果。它表明小尺寸溶质形成混合哑铃。溶质原子和一个溶剂原子共同占据一个点阵位置，哑铃轴平行⟨100⟩。对于大尺寸溶质，自间隙哑铃被陷获在与溶质相邻的不同点阵位置上，具有不同的结合能，数量级为 0.1eV。对混合哑铃动力学的研究揭示出三种不同类型的跳动，示于图 6-24。相应的混合哑铃分解、转动和笼式运动的焓值示于图 6-25。由于自间隙原子迁移焓 ΔH_I^m 为0.1eV，因而认为这个模型预测的笼式运动焓很小。对于较大的错配度，转动应是可能的。

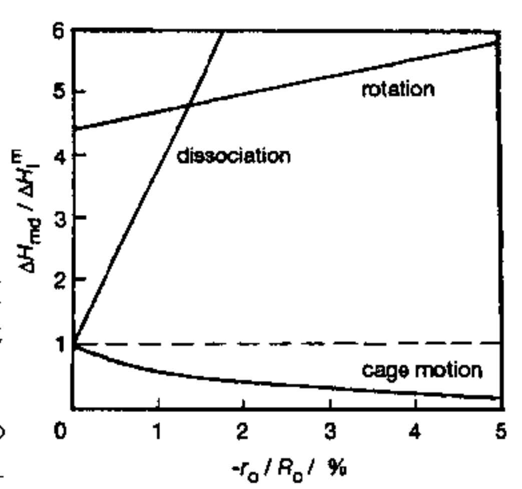


图 6 25　混合哑铃的分解、转动和笼式运动的归一化焓 $\Delta H_{md}/\Delta H_I^m$ 随溶质错配度的变化，对 Cu 进行计算机模拟的结果(Dederichs 等，1978)。符号 ΔH_I^m 是间隙原子迁移激活焓。比值 r_0/R_0 是作用势移动距离 r_0 除以平衡原子间距 R_0，它必须乘上 6 左右，才能获得类似于 Cu 中溶质错配度的体积尺寸错配度

· p. 389 ·

对于 Al 中的溶质，业已采用从基本原理导出的离子间相互作用势，来进行计算机模拟(Lam 等，1981)。对于溶质 Zn，得出有混合哑铃形成，结合能为 0.38eV。发现混合哑铃迁移的鞍点能比分解能大很多。

Mössbauer 研究证实 Al 中和 Ag 中的 Co 发生笼式运动(Petry 等，1982)。含有 Mössbauer 同位素 ^{57}Co 的稀合金，在低于阶段 Ⅱ 的温度下辐照，然后用 Mössbauer 谱学测定。除了熟知的在置换位置上的 ^{57}Co 到 ^{57}Fe 的溶质蜕变所产生的 Mössbauer 线条(未辐照时的情况)外，还观测到第二根线条，对此同质异能移位指示出与最近邻溶剂原子的距离比在置换位置上的小，并且德拜-沃勒因子显示反常的温度关系。从图 6-26 得出，这条 Mössbauer 线的强

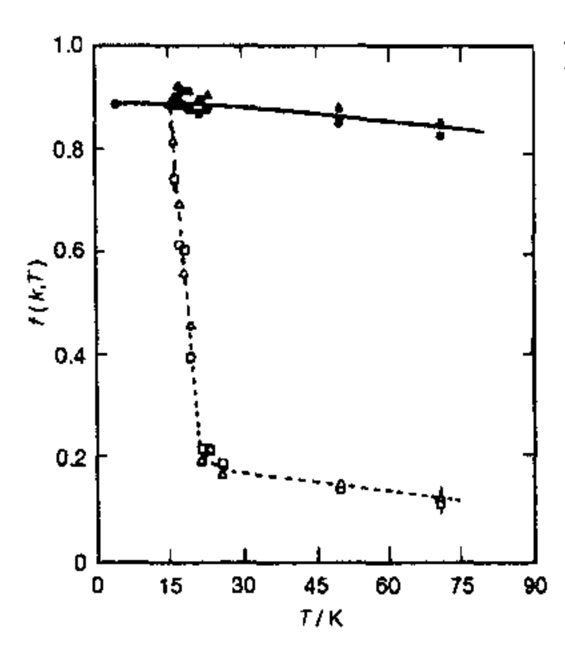


图6-26 Al中Fe杂质的Mössbauer线条强度的温度关系(实心符号——未辐照试样,即Fe原子处于置换位置;空心符号——经4.2K下的电子辐照后,Fe原子在间隙位置上引起的附加线条的行为)[引自Petry等(1982)]

度在15和20K之间下降了70%。只要试样不加热到回复阶段Ⅲ,即被陷获的间隙原子没有湮没,这种降低是能够可逆测量的。业已用Mössbauer同位素的笼式运动来定量地解释这种降低。Mössbauer同位素在笼内的运动约在15K开始,在γ量子的寿命10^{-7} s内取许多不同位置,用这种方法引起发射出的γ波束发生自干涉。这就造成了Debye-Waller因子的降低。在单晶体试样中进行这种测量,可以确定笼内跳动方向与晶格方向的关系(Vogl等,1982)。

• p. 390 •

也用内耗测量法(Rehn等,1978)和超声衰减法(Granato等,1982;Granato,1982)证实了Fe在Al的稀合金中的笼式运动。内耗测量用80Hz的频率,最大衰减出现在8K附近;然而超声衰减测量用的频率是10MHz,最大衰减出现在18K附近。根据这个观测结果,可以推算出笼式运动的激活焓为0.014eV。要了解这个问题的更详细结果,请见Granato(1982)的论文。

也采用离子通道方法对类似混合哑铃的组态进行了广泛探测(Howe和Swanson的评论,1982)。测量背散射He离子随出射束方向相对于晶体取向的变化。和Rutherford背散射一样,出射He离子的能量可以区分地反映出在溶质处和在溶剂处的散射过程。若出射束的方向与点阵通道方向一致,则反射离子的产额包含了这样的信息,溶质原子是否从规则的点阵位置移向了通道的中心。对于混合哑铃,溶质并不占据规则的点阵位置,它在点阵间隙处的位置原则上是可以测定的。在幸运的情况下,可以通过探察许多不同的通道,把它的位置明确地测定出来。和Rutherford背散射一样,这个方法只对轻溶剂元素中的重溶质元素敏感。因而这个方法主要用于稀的Al合金。业已证实,在所研究的合金中,当含有小尺寸溶质时存在⟨100⟩混合哑铃;含有大尺寸溶质时没有溶质位移。采用质子诱发X射线发射作为在间隙位置上有杂质原子存在的标志,可以避免质量差别问题(Ecker,1982)。该方法应用于我们这个问题的一个严格限制在于,只有当溶质只占据一种间隙位置时,才能用通道测量明确地鉴别出溶质的位置。除了一个间隙和一个溶质原子形成的复合体可能有不同的组态以外;每个溶质原子可以陷获多于一个间隙原子,从而增加了具体溶质位置的数目。这个问题只能通过研究溶质位置随缺陷浓度的变化来加以解决。经过仔细考虑,表明这种方法的分辨能力有限,只能研究仅在少数情况下出现的,每个溶质原子只伴有一个间隙原子的情况。Robrock(1983,1989)对一系列金属中自间隙与溶质相互作用的数据进行了评述。

6.4.3 缺陷聚合团的自组织

用重粒子辐照晶体产生单空位和间隙原子，还有缺陷的聚合团，主要是位错环。在空位和间隙原子易动的辐照温度下，位错环作为点缺陷的尾闾。为了简化起见，我们把空位环视为点缺陷的唯一尾闾。迁移空位和间隙原子与位错弹性相互作用的强度不同，原因是这两种缺陷的弛豫体积不同。因此，某个位错的尾闾强度对间隙原子和对空位是不同的，对间隙原子的尾闾强度比对空位的大。我们来考虑这样的情况，自由迁移的空位和间隙原子是均匀产生的，位错环的分布是随机的。随机迁移的点缺陷一旦进入尾闾的捕获半径，就要在该处湮没。空位湮没使环的长度增加，从而增大尾闾的总强度。间隙离子的湮没则使它减小。在持续辐照的情况下，这个反应体系业已满足尾闾结构在空间上自组织的条件(Abromeit 和 Wollenberger，1988)。采用适当的速率方程组对这个过程进行定量处理，并且用线性稳定性分析来研究这种微分方程组对于小的空间起伏的稳定性(Haken，1977)。

• p. 391 •

尽管自组织总是反应物之间非线性关系的结果，然而还是值得力图了解这种规则图像形成的物理原因。尾闾密度的空间起伏 $\delta c_s/\langle c_s\rangle$ 可以用傅里叶级数来表示。其中的一个分量示于图 6-27。因为湮没的倾向不同，相应的 c_i 起伏大于 c_v 起伏，示于上述同一图中。然而这种差别会使 $\delta c_s/\langle c_s\rangle$ 增大。引起的流量 $D_i\nabla_x c_i$ 和 $D_v\nabla_x c_v$ 会减少各自的起伏，使系统稳定。对这个问题进行解析处理的结果，得到了 $\delta c_s/\langle c_s\rangle$ 的增大量与波长 λ 的下述关系。当 λ 为零时，c_i 和 c_v 的浓度梯度无限增加；从而使起伏 $\delta c_i/\langle c_i\rangle$ 和 $\delta c_v/\langle c_v\rangle$ 消失，$\delta c_s/\langle c_s\rangle$ 的增大因子也就为零。当 λ 无限增加时，两种缺陷的起伏幅度趋于相等；因此引起增大的差别消失。在 λ 的某个定值下，增大出现极值。从而发展成以这个波长为特征的网格结构。

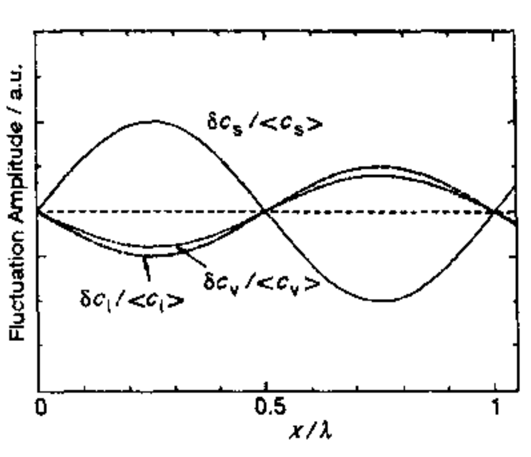


图 6-27 尾闾(s)、空位(v)和间隙原子(i)浓度的空间起伏示意图

质子辐照后观测到的位错自组织体系示于图 6-28。可以认为，缺陷在位错环上湮没过程的对称破缺(空位增加尾闾密度，间隙原子使其减少)以及湮没的倾向性，是这个有序化过程的本质。三维迁移的空位和二维或一维迁移的间隙原子是对称破缺的另外一个例子。可以设想，示于图 6-12 的挤列子(一维的)或者密排六方和四方晶格中的间隙原子(二维的)发生这类扩散。根据这种非对称性，也可以解释出现空洞的规则排列(Evans，1990；Hähner 和 Frank，1990)。

有序尾闾结构所引起的持续缺陷流与物质输运耦合起来，会导致成分上有序的合金。缺陷和溶质流的耦合机制在下节中论述。Abromeit(1989)对于辐照诱发有序结构的理论和实验结果进行了评论。

• p. 392 •

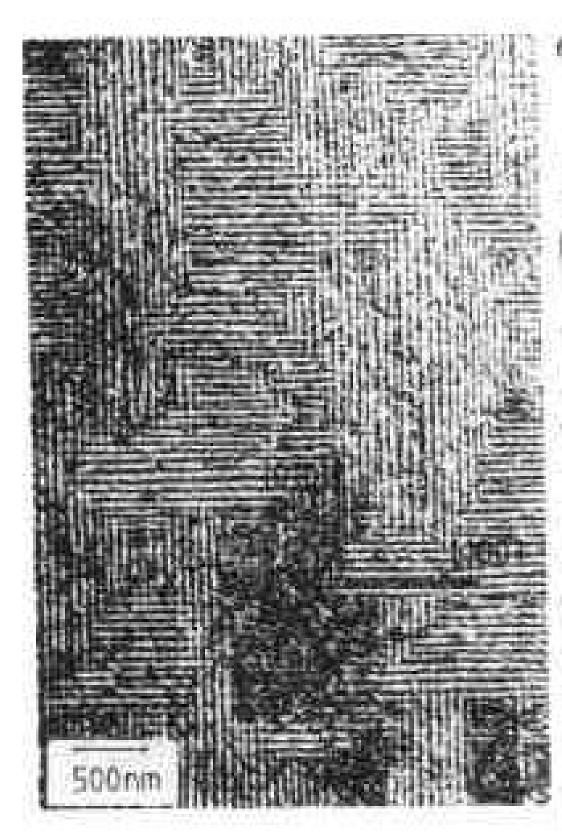


图6-28 {100}平面位错墙和堆垛层错四面体的周期排列。试样为Cu，在100℃左右受3.4MeV能量的质子辐照到积分通量2dpa(每个原子的位移)。(100)投影成像(Jäger 等，1990)

6.4.4 持续缺陷流引起的原子再分布

晶体受辐照引起点阵中的空位和间隙原子过饱和。在这两种缺陷都易动的辐照温度下，缺陷会通过复合和在尾闾处的湮没而消除。在尾闾密度很低的情况下，湮没速率由复合反应控制。因为缺陷随机迁移，所以复合在空间上均匀发生。为了用速率方程法进行描述，缺陷湮没被考虑为"有损耗介质"(lossy medium)。在高尾闾密度的情况下，缺陷湮没一般不能用有损耗介质来描述。表面或非固定位错之类的不可饱和尾闾，在稳态环境下引起持续的缺陷流(节 6.3)。对于由 A 和 B 原子组成的固溶体，这种尾闾前端的情况示意在图 6-29 上。如果二元合金中组元 A 和 B 通过空位迁移的偏扩散系数 D_A^v和 D_B^v不同，则流向尾闾的空位流 J_v会引起不同的原子流 J_A和 J_B，从而在接近尾闾处引起输运较快的组元贫化，如图 6-29 上所示。这个过程是倒 Kirkendall 效应(Smilgalskas 和 Kirkendall，1947)。如果间隙原子流 J_i提供如图 6-29(c)所示的原子流，则组元 A 会富集，如图 6-29(d)所示。在稳态和 $r_{vs}=r_{is}$的条件下，Wiedersich 等(1979)推导出浓度梯度 Δc_A与 $[(D_A^v/D_B^v)-(D_A^i/D_B^i)]\Delta c_v$成正比。

如果其中一种缺陷与组元中的一种原子形成紧密结合的可动复合体，并在尾闾处湮没，也可以发生这类原子再分布。在这种情况下，形成复合体的组元将在尾闾处富集。可以理解这种原子再分布会导致新相形成。最简单的情况是对 B 在 A 中的未饱和固溶体进行辐照。当再分布的幅度足够大时，在尾闾处或在其附近会超过溶解度，只要生核条件允许就会形成中间相。在足够高的辐照温度下，当辐照停止后，通过热空位的活动，这个过程可以逆转。Wiedersich 和 Lam(1983)对辐照诱发偏聚的理论描述进行了评论。

• p.393 •

对于研究内尾闾附近的沉淀，业已证明，高压电子显微镜是很有用的工具。电子能量约在 0.5eV 以上就足以在成像过程中产生 Frenkel 缺陷。电子束强度极高，以致在几分钟内便可超过在核反应堆中辐照产生的原子位移数目几个数量级。辐照诱发形成的 Ni_3Si 之类的有序相，从而可以用暗场技术很容易成像。对于 Cu-Be 合金，已用场离子显微镜研究了辐照诱发 Guinier-Preston 区的形成(Kell 和 Wollenberger，1989)，还用透射电子显微镜研究了长程有序 γCu Be 相的形成(Koch 等，1981)。Rehn 和 Okamoto(1983)对辐照诱发偏析的实验资料进行了评论。

辐照引起的原子再分布不一定需要缺陷在尾闾处湮灭。如果 Frenkel 对的复合速率取决于合金成分，当化学势有强烈影响时会出现这种情况；则复合速率在空间上会成为不均匀的。这也会产生持续的缺陷流，能够扩大已有的浓度起伏(Martin，1980)。Russell(1984)已对受辐照材料中的相变这个领域进行了评述。

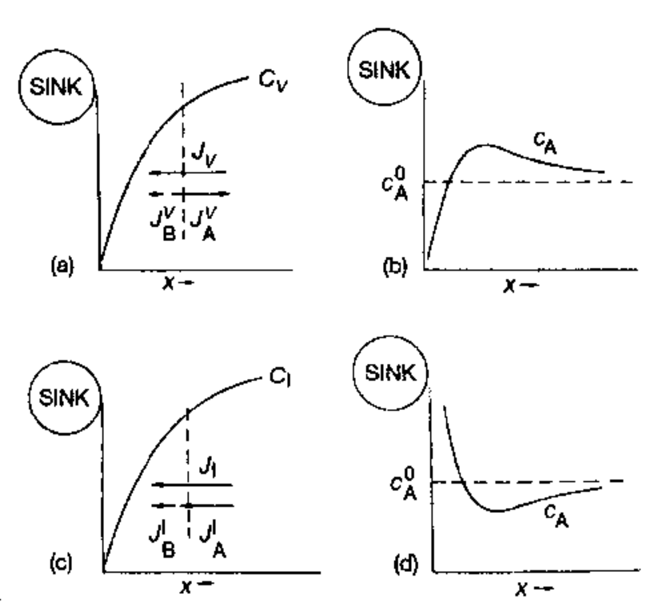


图 6 29　A B 合金中的倒 Kirkendall 效应，由流向尾闾的空位流(a)和(b)以及间隙原子流(c)和(d)所引起，A 是迁移较快的原子，c_A 是它的浓度

6.4.5　有序合金中缺陷的特征

• p.394 •

长程原子有序是中间相的一个普遍现象，对于固溶体和金属间化合物都是如此。固溶体的例子是 Cu Au，金属间化合物的是 Co Ga。许多金属间化合物有序无序转变的临界温度超过熔点，意味着有序化能高。对这类合金，点缺陷除了具有纯金属或无序固溶体中的已知特征外，还有一些其它特征。让我们来观察已指出的 Co Ga，它类属 β 黄铜电子化合物，具有 Cs Cl 型晶体结构。这个结构由两个分别被 A(Co)和 B(Ga)原子占据的 α 和 β 简单立方亚点阵组成。后一种原子处于前一个点阵的体心立方位置。两个亚点阵中的空缺点阵位置，由于它们的最近邻原子的壳层不同，因而很可能在能量上不等效。在两个亚点阵中的空位份额会很不相同，这可以从以下的比较朴素的图像中推论出来。在 α 亚点阵中的空位仅被 B 原子包围。这种排列就暗示出它的形成焓 $\Delta H_v^{\alpha}=\Delta H_v^{B}$，右边这一项描述的是纯金属的情况。这个假设的确在许多Ⅷ族-ⅢA 族化合物中得到证实。对于 Ga，得知 $\Delta H_v^{B}\approx0.5\text{eV}$，导致 900℃时在 Co 亚点阵中的空位份额约为 10%。Miedema(1979)作了更精确地处理，得出 $\Delta H_v^{\alpha}=0.48\text{eV}$；然而平衡测量得到的是 $0.23\pm0.06\text{eV}$。同理得出 $\Delta H_v^{\beta}\approx1.4\text{eV}$；因而得到在 β 亚点阵中的空位份额，比在 α 亚点阵中的低好几个数量级。无疑，这样大的空位总量会显著地决定材料的宏观性质。

在 α 亚点阵中超额空位是怎样形成的？只有把一个 A 原子移入 β 亚点阵，才能形成一个超额空位(比 β 亚点阵中的空位多)。这个原子形成了一个反位置缺陷(也称为反结构原子)，即在有序合金中特有的点缺陷。因为每个亚点阵上的位置数目相等，所以一个反位置缺陷，一定要伴随有二个 α 亚点阵中的空位。这样就得到了一个三重缺陷。

反位置缺陷的形成，引入有序化能作为 α 亚点阵中空位的浓度和迁移率的控制参数。通常的最近邻跳动距离(〈111〉/2)必须用次近邻距离(〈100〉)来替代。特别是，这些空位在淬火甚或在慢冷过程中不湮没而保留下来。因此，很容易观察到，许多金属间化合物在室温下有 1%数量级的空位。此外，有序度不仅取决于有序能，而且也取决于 α 空位的形成焓。正如已观测到的那样，这种情况使有序度的 Arrhenius 图弯曲。

业已观测到，在某些金属间化合物中，空位之间有显著的排斥作用，并可用每个空位有高达一个电子的电荷来加以解释（对于 FeAl，引自 Koch 和 Koenig，1986）。排斥相互作用导致空位分散分布，在 FeAl 中已观察到；然而在 NiAl 中观察到有大的空洞形成（直径 50－100nm）。在 NiAl 和 CoAl 中的空位浓度比 FeAl 和 Co Ga 中的小很多。后面这些化合物与前者相比，本征无序度较高。在许多更复杂的金属间化合物中已观察到空位的长程有序（Liu Ping 和 Dunlop，1988）。

许多金属间化合物的一个重要特点，是它们具有偏离化学计量比的稳定性。发现在慢冷试样中，Co Ga 化合物从 45 到 65at. %Co 都是稳定的。在 Co 亚点阵中的空位浓度，对于 45at. %Co 约为 10%；在 65at. %Co 中则降至 0.1%。在化学计量比成分时为 2.5%。乍一看来，这些空位可以作为结构空位，即它的形成以保证在各个成分下晶格的稳定性。另一方面，前面谈到空位达到热平衡浓度的过程很缓慢，从而显著地增大了区分热空位和结构空位的难度。对于 Cs Cl 结构的化合物是否存在结构空位，文献中尚有争论（Kim，1986；Wever，1992）。

・p. 395・

对于结构更复杂的金属间化合物，系统地研究上述问题的程度更差，这主要是由于很难制备可靠的试样材料。然而，在少数情况下，详细研究了一些最有意义的性质。一个例子是 Zintl 相 β LiAl，它作为锂硫电池的阳极材料是很重要的。这种材料在室温下，对于 47at. %Al 和 52at. %Al，分别含有 0.4%和 7%的 Li 空位。Li 自扩散激活能的数量级为 0.1eV。80K 时，Li 空位是长程有序的（Kim，1986）。

金属间化合物 Nb_3Sn，V_3Ga 和 Nb_3Ge（A15 结构）是很重要的，原因是它们有极好的超导性质。这些性质与 A15 结构的独特特征紧密相联，在这些结构中含有过渡金属原子的线性链。发现 V_3Ga 的超导到正常态的转变温度与淬火温度密切相关。这个关系可以用在淬火温度下热无序产生反位置缺陷（Ga 原子处在 V 原子链中）来成功地加以解释（Bakker，1987）。Wever（1992）对金属间化合物的扩散性质进行了评述。

6.5 离子晶体中的点缺陷

6.5.1 卤化物

6.5.1.1 概要

碱金属卤化物和卤化银中的点缺陷，肯定比在金属材料中的点缺陷招引来更多的科研工作。它的吸引力来自，在这些材料中，出现种类繁多的缺陷和缺陷性质；同时，也由于可以采用许多很特殊和很敏感的研究方法。以下章节仅限于碱金属卤化物中的 F 中心和有关缺陷的性质。此外，还简要地叙述这些材料中的光解损伤过程。如像自陷获激子的空穴中心，例如 H 和 V_k的性质，以及电子振动态等重要问题，在这里被省略了；卤化银的缺陷和照相过程也不论及。读者要考察这些问题，请参阅下述作者的著作：Agullo-Lopez 等（1988），Tuchkevich 和 Shvarts（1981）以及 Crawford 和 Slifkin（1972）。

・p. 396・

6.5.1.2 F 中心

在离子晶体中，两个亚点阵中的每一个都会出现空位。可能的组态示于图 6-1 中。对于离子晶体，空位的形成一定要引起电荷的再分布，以保持该绝缘体的电中性。最简单从而也最容易理解的缺陷，是陷获一个电子的卤素（阴离子）空位。在过量碱金属蒸气内加热碱金属卤化物，把过量的碱金属离子引入晶体。为了保持晶格结构不变，就需要在卤素亚点阵中形成相等数目的空位。碱金属原子的价电子并不束缚在原子上。它可以迁移穿过点阵，并最终束缚在卤素空位上，后者在完整的离子点阵中起正电荷（失去了负电荷）的作用。实际上，电子主要分布在与空位相邻的金属阳离子上。它是靠晶体其余部分的静电力而保持在那儿的。实质上，这个缺陷是没有原子核的一个价电子。

这些电子可以有许多能态。通过光吸收，它从基态转移到第一激发态。每一种碱金属卤化物存在源于这种缺陷的特定吸收带。它经常出现在光谱的可见光部分，使晶体显示颜色。Pohl 和它的合作者，在德国的 Göttingen，于本世纪的 20 年代，已较详细地研究了这个效应。按照颜色的德文词 Farbe，Pohl 把这种缺陷称为 F 中心。碱金属卤化物 F 中心的量子能量范围，从 RbBr 的 1.8eV 到 LiF 的 5.0eV。大部分的值处于 2—3eV 之间。

F 中心的上述模型已被令人惊讶的简单实验所证实。发现 F 带吸收是试样晶体所特有，与用什么碱金属蒸气无关。而且观测到带色晶体的密度比不带色晶体的低，证实了把这种效应归因于空位型缺陷的假设。最后，其积分光谱吸收与空位总数在定量上相当，后者是根据化学分析得出的超额碱金属原子数（每 cm^3 约 10^{16}～10^{19}个）推导出来的。这个束缚电子的驻留概率细节，从该电子的电子自旋共振线的宽度推导出来，本质上由它与相邻碱金属原子核磁矩的超精细相互作用所决定。这个方法进行如下。因为电子自旋不配对，所以 F 中心是顺磁的。在磁场中，这个电子的基态分裂成与电子自旋取向相应的两个能级，其取向可以与磁场平行或反平行。通过与交流磁场的耦合，电子可以在这两个状态之间进行转移，这个交流磁场具有适当频率并与直流磁场相垂直。共振的条件是 $h\nu=\Delta E=g\mu_B H$，这里 ν 是该交流磁场的频率，通常在微波范围内；g 是 Landé 因子；μ_B是 Bohr 磁子；H 是直流磁场。除了外加直流磁场外，F 中心电子还受相邻诸碱金属原子核产生的磁场作用。这个总磁场的调制，引起共振频率相应的调制（超精细相互作用）。KCl 中的 K^+离子，具有$3/2$核磁矩。这个晶体的 F 中心有 6 个最近邻的 K^+，从而导致在单位阶跃中总自旋从 +9 变化到 −9，使电子有 19 种不同的跃迁。少数几个碱金属卤化物，如像 LiF，NaF，RbCl，Cs Cl 和 NaH，在电子自旋共振谱上确实显示出这种可分辨的超精细结构。在其它情况下，该电子与距离较远处离子的核的相互作用，把共振谱的细节弄模糊，造成无结构的宽吸收。由于存在具有不同核磁性质的同位素，而引起进一步的复杂性。通过测量晶体在磁场中不同取向的共振谱，可以获得 F 中心各向同性特征的信息。

· p. 397 ·

用测量电子原子核双共振（ENDOR）的方法，得到了 F 中心电子结构更精细的信息。这个方法的优点，是通过在低温下操作和采用高功率输入，有可能使电子自旋共振达到饱和。使电子自旋共振信号达到饱和的条件，是施加某个射电频率，以激发与 F 中心电子耦合的那些原子核的核共振。这个相互作用的频率取决于该共振原子核位置上的电子密度。通过观测 Fe 中心饱和电子自旋共振的变化来探测原子核共振。用这种方法，可以很好地

分辨 F 中心与远至 8 个壳层的原子核以及这些离子的同位素的相互作用。这个方法所得的结果，更是发展 F 中心完善理论的重要数据(Agullo-Lopez 等，1988)。

已经提到，F 中心的吸收能处于 LiF 的 5eV 和 RbI 的 1.7eV 之间。发光能较低，对于 NaF 和 NaCl 小约 1eV 甚或 2eV。吸收谱的宽度为 5 到 10%，发光谱的宽度为 10 到 15%。作为例子，图 6-30 上示出了 KBr 的这些谱。即使在 20K 下也有明显的宽度。吸收和发光之间大的能量偏移，即是所谓的 Stokes 偏移，专门用于离子晶体中的光学活性中心。

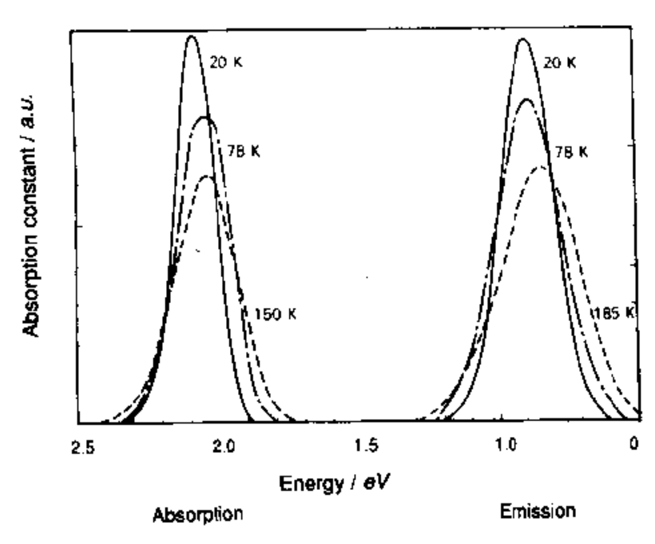


图 6-30　KBr 中 F 中心的吸收带和发射带，测量温度作为参量(Gebhardt 和 Kuhnert，1964)

F 中心的理论从电子在盒中的简单情况开始。相应地，得到的是电子高度局域在空位内的结果。这个模型预测跃迁能 $E \propto a_l^{-2}$，这里 a_l 与晶格参数不同，乘上约为 1 的因子。所谓的 Mollow-Ivey 定则，以 $E = 57a^{-1.77}$ 来描述实验数据，这里 a 是晶格参数，单位为 Å；E 的单位为 eV。ENDOR 的测量结果表明，只有 90% 的基态波函数限定在空位内。然而，用这个简单模型可以成功地处理高能态的跃迁以及更复杂的缺陷。F，F_2 和 F_3(见表 6-3)的数据示于图 6-31。对于较高能态的跃迁，可以占据导带能态，从而引起光电导性。

• p. 398 •

表 6-3　碱金属卤化物的电子中心

中　心	结　　构
F^+	卤素离子空位。F^+ 中心附近的晶格激发产生 α 带
F	陷获一个电子的卤素离子空位。F 中心附近的晶格激发产生 α 带，F 中心跃迁到较高能态而产生的吸收，得出 K、L_1，L_2 和 L_3 吸收带
F_A，F_B	F 中心束缚在一或两个相邻的碱金属杂质上
F_Z	与一个两价金属离子相邻的 F 中心变体
F'	陷获两个电子的卤素离子空位，F'吸收带
F_2	沿〈100〉排列的一对相邻 F 中心，M 吸收带
F_3	三角形排列的三个 F 中心。虽然可能的排列有：三个空成线链状，在(100)面上排成 L 形或在(111)面上排成三角形；但是目前的模型认为是后面那种(111)排列，R 吸收带
F_4	四个 F 中心连结在一起。两种可能的组态是(111)面上空位的平行四边形和空位的四面体，N 吸收带
F_2^-，F_3^- F_4^-	陷获一个多余电子的 F_2，F_3，F_4 中心，相应的吸收带是 M'，R'和 N'
碱金属卤化物中的空穴中心	

中 心	结 构
V_K	在一对卤素离子上的自陷获空穴
H	在〈110〉方向三个相邻点阵位置上排列的四个卤素离子上被陷获的空穴。这是中性的挤列子填隙
V_4	卤素双间隙，可能沿〈111〉排列
H_A,H_B	邻接碱金属杂质离子的 H 中心变体
I	间隙卤素离子

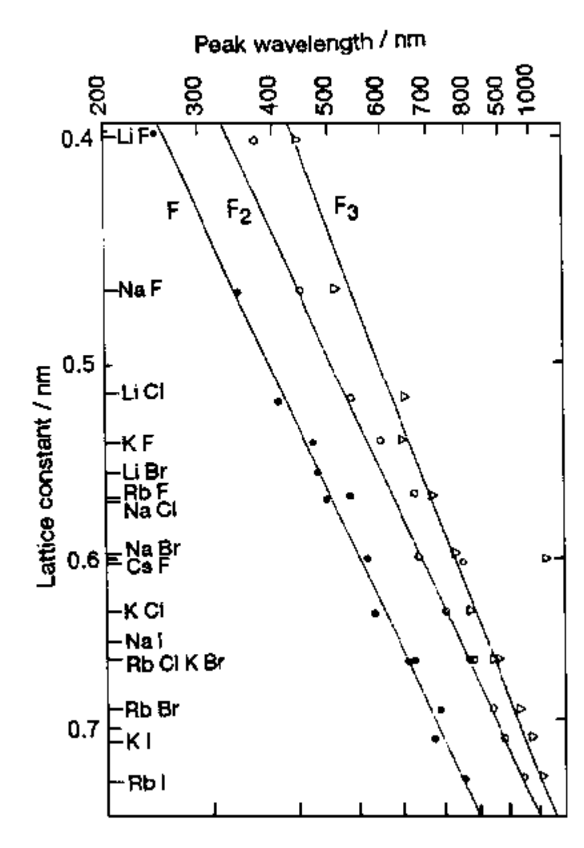


图 6-31 碱金属卤化物中的空位缺陷 F,F_2 和 F_3 的 Mollwo-Ivey 图(Agullo-Lopez 等,1988)

用电子晶格相互作用来解释吸收线和发射线的宽度以及 Stokes 偏移，它必须用多体哈密顿量(Hamiltonians)来进行计算。基于单组态配位模型，可以定性地了解这个过程的物理意义。这个模型从 Born-Oppenheimer 近似导出并普遍应用于分子物理学。该模型对能量展宽进行了处理，这种能量展宽来源于与该中心的电子发生相互作用的离子的组态变化。而这种组态变化是由于热振动和电子跃迁所造成的晶格弛豫引起的。热振动对于基态和激发态两者的影响，解释了谱线的宽度。Stokes 偏移是这样形成的：被收的光子把电子带入激发态，因为电子分布变化使相互作用的离子发生弛豫，所以这个激发态只能是亚稳状态的。所消耗的弛豫能，对于以后跃迁到基态而发光不起作用。在低温下，零点振动与组态能的影响，两者一起使低温时仍有宽的线，如图 6-30 可见。F 中心的能级示于图 6-32 的能带示意图。

• p. 399 •

激发态寿命的量级为 10^{-6}s，并在一定温度以上变为与温度有强烈的依赖关系，如图 6-33 可见。长的寿命是这样引起的，在激发态下 2p 和 2s 能级在局部电场下混合。这个亚 s 的特征是造成长寿命的主要原因。放射衰减和热激发对寿命有贡献。前者与温度无关；后者则引起所观测到的温度关系。人们可以容易地从 F 中心进入到 F^- 中心(空缺的阴离子空位)以及 F^- 中心(在卤素空位中陷获两个电子)。

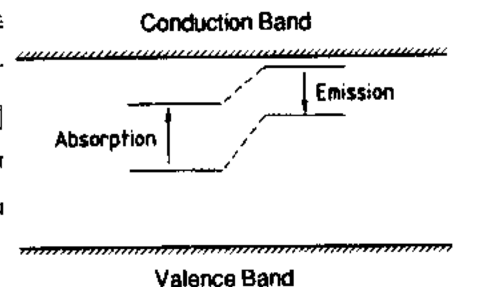


图 6-32 F 中心能带示意图

这里对 F 中心进行了较精细的处理；然而还有更多的性质，例如较高激发态和激子等的性质会是

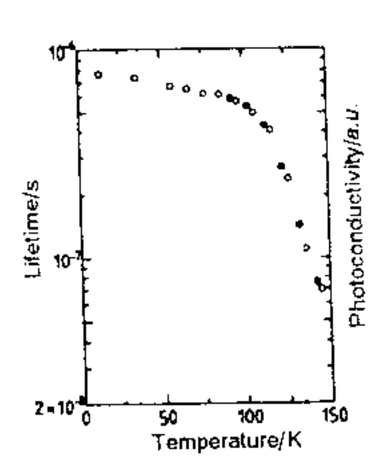


图 6-33 KCl 中 F 中心的发光寿命(。)和光电导率(・)随测量温度的变化(Swank 和 Brown,1963)(经 Academic Press Ltd. ,London 同意)

图 6-34 碱金属卤化物中诸多色心的原子组态。标记"e"的小黑点指示被陷获的电子。虚线的阳离子是杂质原子。黑离子符号指出陷获空穴的缺陷

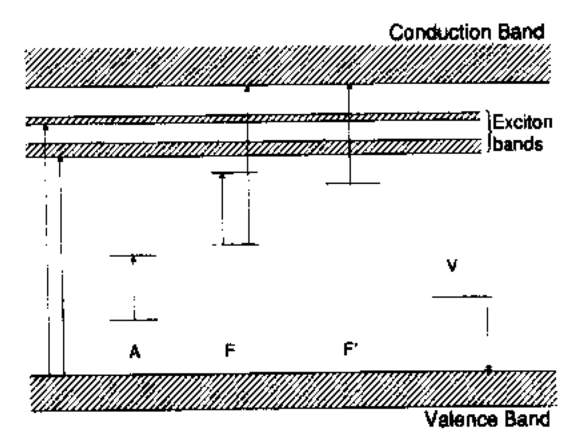


图 6-35 碱金属卤化物的能带示意图,示出 A 中心和 F 中心的基态和激发态以及 F′中心和 V 中心的基态

重要的。为了进一步了解,读者可参阅 Klick(1972)的评论以及 Fowler(1968)编写的专著。无论如何,这里的描述可以作为进入具有多重性质的离子晶体中本征和外秉点缺陷这个瀚海的入门。表 6-3 中提到了更多缺陷的名字及其简要特性。基本的一些缺陷示于图 6-34,其能带示意图给出在图 6-35 上。吸收线示出在图 6-36 上。在这些缺陷中,F_2,F_3 和 F_4 是 F 中心的聚合体。更高次的聚合体称为 N 中心。F_2 中心吸收平行于(110)的偏振光。对光发射也同样如此。F_2 中心可以一级近似地描述为水成分子埋置在介电连续介质中。也发现了与杂质相关的 F_2 中心。

• p.400 •

6.5.1.3 与杂质相关的 F 中心

空位迁移焓的值在 0.3－1.5eV,随离子晶体的材料而异。一般来说,碱金属空位比卤素空位的迁移焓小。例如,对于 NaCl 分别为 0.69 和 0.77eV。

迁移过程中空位遇到杂质原子,在那儿被陷获。发现 F 中心束缚在单价碱金属上(F_A 中心)或两价阳离子杂质上(F_Z 中心)。F_A 中心有一个碱金属杂质作为最近邻(图 6-34 和 6-37),它似乎只存在于负尺寸错配的杂质。大部分的信息得自 ENDOR 测量。与立方的 F 中心不同,F_A 中心是四方对称,从而使 F 中心的能带分裂成两个极化分量。对于发光来

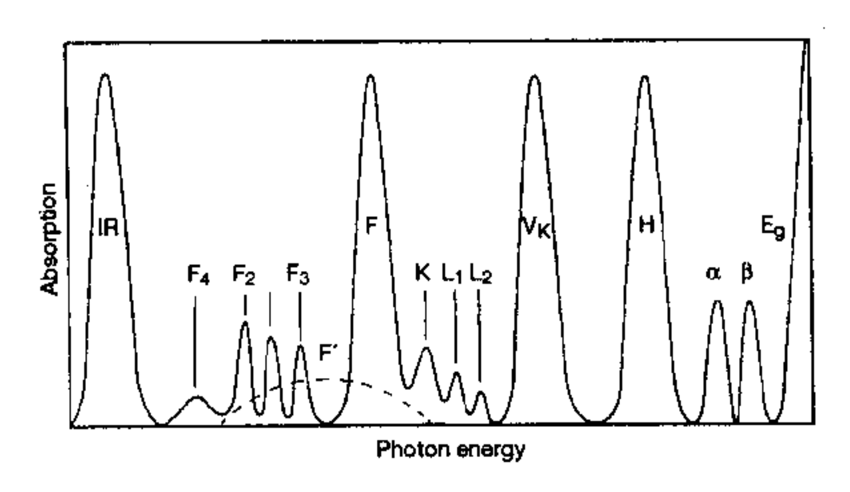


图 6-36 含缺陷碱金属卤化物的主要光吸收带的相对位置。完整晶体在红外剩余射线吸收(infrared reststrahl absorption)I R 和吸收边缘 E_g 之间不显示吸收(经 Academic Press Ltd. ,London 同意)

说,观察到两组 F_A 中心,标为 F_A(Ⅰ)和 F_A(Ⅱ),它们的行为十分不同。Ⅰ型的行为相似于 F;然而Ⅱ型则表现出很显著的 Stokes 偏移和比 F 中心短得多的寿命。对于 KCl 中的 Li,Ⅱ型是这样解释的:由于十分强烈的激发态弛豫,致使最近邻的 Cl^- 偏离到两个相邻阴离子空位之间鞍点的间隙位置上。如图 6-37 所示,电子波函数分布在两个对称的部分空位上。因为 F_A 中心的对称性低,所以可以通过测量吸收的二向色性来研究再取向问题。F_A(Ⅰ)在激发态下的再取向激活能很低,约 0.1eV;可是在基态下,其激活能约为 0.6eV。对于 F_A(Ⅱ)未曾观测到热激活再取向。对于 KCl 中的 Li,得到分解激活焓为 0.99eV(Klick,1972)。

· p.401 ·

许多 F_A(Ⅱ)中心已应用于激光发射。特别是对于可调谐的激光器,对除碱金属以外的单价阳离子,如 Ag^+、Ga^-,Tl^+和 In^+进行了研究。

6.5.1.4 *光解损伤*

在碱金属卤化物中,可以用能量接近或者甚至低于能带间隙值(5－10eV)的 X 射线和紫外光之类的电磁辐照来产生空位和间隙原子。因为这类辐照只能直接影响固体的电子系统;所以必定存在一种从电子激发向晶格的能量转换模式,从而最终产生出点缺陷。用 ESR 研究发现,对于 LiF,KCl 和 KBr,这种辐照诱发缺陷可以表达为:一个双卤素分子的离子占据一个点阵位置,并与在〈110〉方向最近邻位置上的另外两个卤素离子发生相互作用(Känzig 和 Woodruff,1958)。这个缺陷,即 H 中心,示于图 6-34;它的吸收线示于图 6-36。同时,在这个被辐照的晶体中观测到 F 中心的吸收带。这里,利用电子的性质来辨认间隙原子和空位;然而,直接辨认 Frenkel 缺陷,用的是辐照引起的晶体体积膨胀和晶格常数增加的对比测量法(Simmons-Balluffi 方法,见 6.4.1.1 节)。其结果(Balzer 等,1968)示于图 6-38。试样长度的相对变化和晶格常数的相对变化,在实验误差范围内相等。这个结果排除了产生在金属中观测到的那种热激活 Schottky 缺陷(6.4.1.1 节),只能理解为产生 Frenkel 缺陷(见图 6-1)。

· p. 402 ·

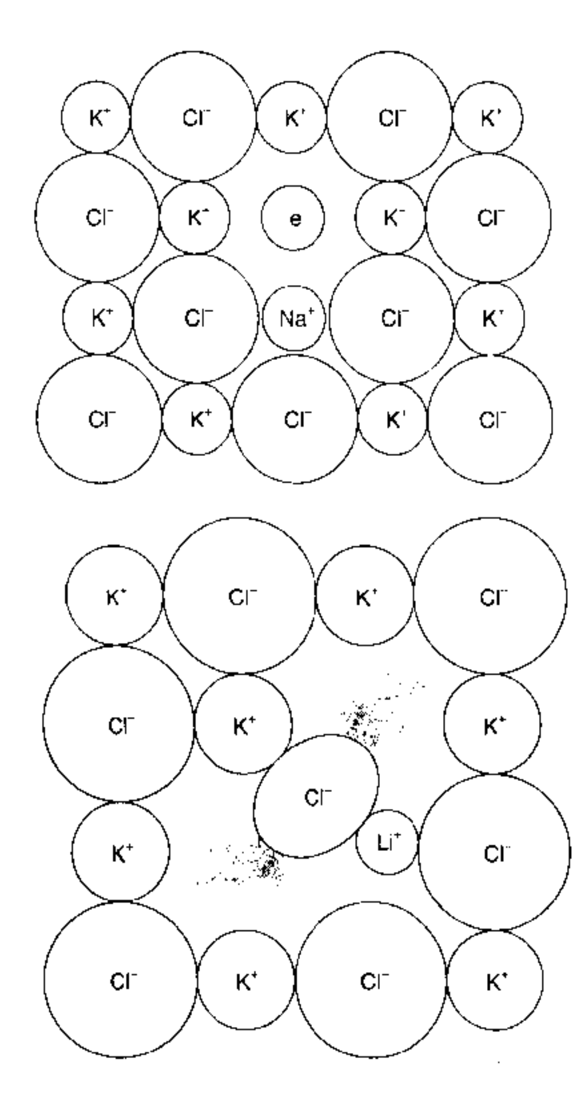


图 6-37 KCl 中含有杂质 Na^+ 的 $F_A(I)$ 中心和含有 Li^+ 的 $F_A(Ⅱ)$ 中心。$F_A(Ⅱ)$ 中心示出的是它的激发态。引自 Lüty(1968)

为此，要解释如何以 5—10eV 之间的电子激发来产生出形成能为 3—4eV 左右的 Frenkel 缺陷。业已研究了卤素离子的双重或多重激发，作为势能储蓄器，然后以静电方式注入间隙位置。捕获一个电子就会产生出 F 中心 H 中心对。已发现这种多重激发态的短寿命，不能解释所观测到的产生效率。因而，必须用单纯的电离作用来解释这种缺陷的产生。现在广泛接受的解释是从自陷获激子出发的，它等于一个 V_k 中心(图 6-34 中的 X_2^-)加一个电子。V_k 中心的两个卤素离子显著地离开它们的规则点阵位置而相互靠近。电子空穴对的复合提供 7eV 的静电能，它释放给 V_k 离子对，所引起的动量沿〈110〉方向。我们从 6.4.2.1 节已知，位移碰撞沿着这个密排方向，以最小的横向能量损失，依次传播。因此，很可能形成充分分离的 Frenkel 缺陷(间距比自发复合体积的半径大)。运动离子(中性是最佳的)的瞬时充电状态以及离子距离与离子直径之比(聚焦参数)对于所获得的间距是重要的。这个瞬时充电状态控制了运动离子的横向能量释放。业已通过在各种碱金属卤化物中产生的辐照诱发 F 中心，来研究聚焦参数的影响。在聚焦参数的某个临界范围内，该参数增加小于 1 倍，每个 F 中心消失的总损伤能减少约 4 个量级(Rabin-Klick 图，参见 Agullo-Lopez 等，1988)。

· p. 403 ·

6.5.1.5 杂质

已知杂质有阳离子杂质和阴离子杂质。碱金属，碱土金属和过渡金属离子置换在碱金属亚点阵的位置上。观测到特征光吸收带和发光带。特别有意义的是具有较大负尺寸错配的单价阳离子，如像 Li^+、Cu^+ 和 Ag^+。它们的平衡位置是偏离中心的置换位置。KCl 中 Li 的偏离位置处在〈111〉轴上，使在这个置换位置周围有 8 个等效位置。这个杂质可以在这些位置之间穿行，从而产生多重分裂的振动能级。而且这种缺陷显示弹性以及电性偶极矩，可以在外加弹性场和电场的作用下再取向，因而对相应的敏感性有影响。而且，在振动谱中观测到有与 6.4.2.3 节所述相似的局域模式。对 KBr 中的 Li，甚至还测出了 ^6Li 和 ^7Li 对局域模式的同位素效应(Nowick 的评论，1972)。

两价阳离子杂质产生另一类缺陷。相对于基质阳离子的超额电荷，产生出一个中和其电性的阳离子空位，它藉库仑引力而位在杂质的第一或第二近邻的阳离子位置上。这样就形成了杂质空位偶极子。空位处在第一近邻位置上，偶极子沿〈110〉方向；处在第二近邻位置上，则沿〈100〉方向。对几种碱金属卤化物中的杂质 Mn^{2+} 和 Eu^{2+} 进行电子顺磁共振测量，得到了这两类偶极子的直接证据。由于在这些晶体中的空位浓度完全由两价杂质的浓度决定；因而可以容易地用自由空位所提供的电导率来跟踪空位的热激活逃逸过程。从电导率的 Arrhenius 行为得出，对于不同的基质杂质组合，结合能在 0.4eV 和 0.8eV 之间。

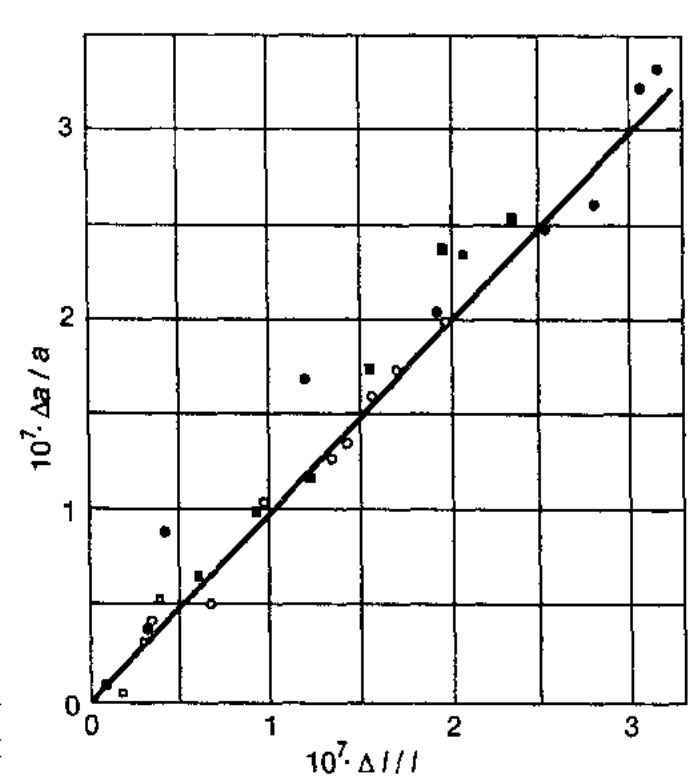
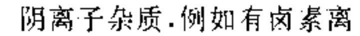


图 6.38 受 X 射线辐照的碱金属卤化物的晶格参数 a 的相对变化与试样长度 l 的相对变化之间的比较(●KBr、□NaF、■LiF、○KCl)、引自 Balzer 等(1968)



阴离子杂质，例如有卤素离子、H^-、H^0、OH^-、O_2^-、CN^- 和 NO_2^-。大多研究的是 H^- 和 OH^- 杂质；原因是当晶体生长在存有碱金属氢化物的气氛中或在空气中进行时，由于不可避免的污染而出现这些杂质。H^- 置换一个基质卤素离子形成 U 中心，它显示出一个特定的紫外吸收带。通过在这个带上的光照明，引起置换 H^- 转变为间隙 H^-。U 中心的局域振动模式，引起 10－30μm 范围内的红外吸收。

6.5.2 氧化物

6.5.2.1 概要

氧化物材料的特征可能在于它们的混杂键合性质。对于某些氧化物，点缺陷的性质主要由离子键决定；对于其它氧化物，则由共价键决定。前者的例子是 MgO，后者是石英(SiO_2)。氧化物材料与现代技术的各个方面密切相关，并得到了广泛应用。金属材料的腐蚀产物、激光和集成光学材料、高 T_c 超导材料、压电和铁电致动器以及燃料电池，的确表现出了具有多种重要性质的特点，这些性质在大多数情况下为点缺陷的性质所决定。早期已对 MgO、SiO_2 和 Al_2O_3（蓝宝石）中的这些问题进行了研究；然而近来，更多地注意 $LiNbO_3$，$BaTiO_3$ 和 $Bi_4Ge_3O_{12}$ 之类的材料。在 Sørensen(1981)编撰的专著中，对氧化物中的缺陷进行了评述。

• p. 104 •

6.5.2.2 碱土金属氧化物

对于 MgO，Schottky 无序在能量上是有利的，从电导率数据推算出形成焓约为 4eV。已报道的空位迁移焓，对 Mg 空位在 1.6—2.13eV 范围内，对 O 空位在 1.7—3.8eV 范围内。像对碱金属卤化物一样，已用顺磁共振和光谱法表征了许多中心。顺磁性的 F^- 中心由一个氧空位和一个陷获电子组成。虽然带正电，但就主要性能而论，它相当于碱金属卤化物的 F 中心。氧空位上陷获两个电子形成电中性和抗磁性的 F 中心。它们的吸收和发光带，对于 F^- 中心分别位在约 5eV 和 3eV 的峰值能左右；对于 F 中心分别在 5eV 和 2.4eV 左右。对于别的二元氧化物，如 CaO，SrO 和 BaO，这些能值稍小一些。α-Al_2O_3 的这些值比 MgO 的更大。从图 6-39 上可以看到，这些光带是很不对称的。这些曲线也显示出可分辨的声子共振。位于发射带和吸收带之间的高峰是零声子线，它来源于单纯的电子跃迁。业已用与非立方振动模式的动力学 Jahn-Teller 耦合来解释带的形状。F^+ 中心的有效电荷导致比碱金属卤化物中的 F 中心有更局域化的基态波函数。F^- 中心也引起较大的点阵畸变。原子核的四极超精细效应更显著。电子波函数与相邻离子轨道的重叠，引起电子顺磁共振(EPR)谱得出的 Landé 因子 g 有较大的偏移。

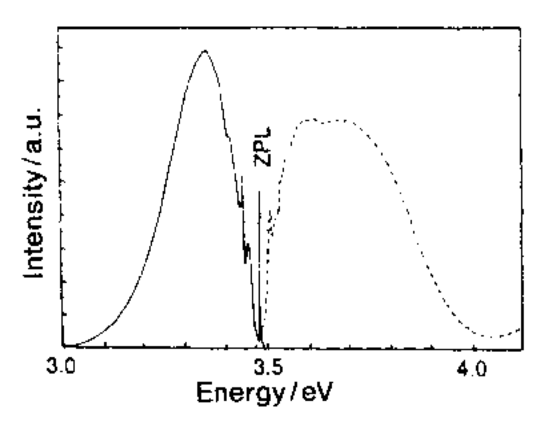


图 6-39 CaO_x 中 F^+ 中心的吸收(……)和发射(----)特征(ZPL—零声子线)[引自 Henderson 等(1972)]

· p. 405 ·

已应用 EPR 谱学辨认了许多 V 中心。对于 V^- 中心，空穴被陷获在碱土金属空位上，造成在相邻的阴离子位置上有一个 O^- 离子。对于 MgO，这个中心显示出一个紫外线吸收带，峰能为 2.3eV。V^0 中心是陷获两个空穴的阳离子空位，显示出大致与上述峰能相同的光吸收带。OH^- 或与阳离子空位相邻的杂质离子可形成陷获更多空穴的中心。Henderson 和 Wertz(1968)对碱土金属氧化物中的缺陷进行了评述。

6.5.2.3 过渡金属氧化物

这组氧化物的特点是，存在的缺陷种类和它们的结构更复杂。此外，偏离化学计量比，会产生结构上的空位。它们具有一定的组态，可以有很高的浓度。氧化物 TiO，VO，MnO，FeO，CoO 和 NiO，都具有岩盐结构；其中前两个是金属性的，其它所有是顺磁性的半导体。FeO 偏离化学计量比的范围很宽，从欠缺 5%Fe 到多余 15%Fe。在缺 Fe 的范围内，图 6-40 上所示的结构与实验和理论结果一致(Catlow 等，1977)。所谓的 4：1 丛簇，由排列成四面体的 4 个 Fe^{2+} 空位与一个处在其心部的 Fe^{3+} 间隙组成。在相邻位置上附加的一些 Fe^{3+} 间隙，提供了所需的电荷补偿。图中也示出由 4：1 丛簇聚合而成的 6：2 丛簇。也对较高次的聚合体进行了讨论。对于 FeO 和 MnO，大于 1% 阳离子欠缺时，预期出现显著的丛簇化。并不限定在偏离化学计量比的成分下，才存有高浓度的本征缺陷。TiO 和 VO 在严格的化学计量比的成分下，观测到约有 15% 的空位分布在两个亚点阵上。

非立方二元过渡金属氧化物在偏离化学计量比时，形成大的平面缺陷排列，即所谓的晶体学切变平面。它们是通过构成晶格结构的 MO_6 八面体（M 是相应的金属离子）的重新排列而形成的。例如 WO_3 和 MoO_3。切变平面的晶体学取向取决于对化学计量比的偏离程度。这种平面往往形成长程有序排列。

显示高电导率的氧化物属 MO_2 型，M 是四价过渡金属或稀土阳离子。它们结晶成萤石结构。在这些晶体中掺入二价的 M^{2+} 阳离子以后出现高的电导率。这些离子以三价的 M^{3+} 阳离子出现。依靠产生氧空位而达到电中和。密度和 X 射线测量结果断定有空位形成。通过介电和非弹性弛豫的研究辨认出杂质空位对。

• p. 406 •

图 6.40　MnO 型氧化物中的缺陷丛簇下部：四面体组态的 4 个 M^{2+} 空位(⊙)和位于中心间隙位置的一个 M^{3+} 离子(⊗)组成 4∶1 集团；上部：2 个 4∶1 集团可以组成 6∶2 集团（经 Academic Press Ltd.，London 同意）

得出了氧空位的迁移焓约为 1eV，阳离子空位的迁移焓在 4—5eV 之间。杂质浓度高时，观察到短程和长程的缺陷有序。

大部分过渡金属氧化物的主要电子缺陷是自陷获电子（小的极化子，Holstein，1959）。它靠热激活在等效的陷获位置之间跳动而迁移。迁移率的量级为 $10^{-4}m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$。

未曾报道过，在这些氧化物中有色心。

6.5.2.4　其它氧化物

有重要实际意义的其它氧化物是蓝宝石（α-Al_2O_3），β 氧化铝（$M^{+}_{1-x}Al^{3+}_{11-x/3}O^{2-}_{17}$，$0<x<0.3$ 和 $M^{+}=Na^{+},Li^{+},K^{+},Ag^{+}$ 等），石英和氧化硅（晶态和非晶态的 SiO_2）以及三元氧化物（钙钛矿或相关结构）。蓝宝石作为色心研究的理想物质已经有 30 多年了。它有宽的能带间隙；易于以确切的方式掺杂，即它的固有杂质含量低；并具有菱形结构。掺杂产生色心；由于这种结构，吸收和发光显示各向异性的特征。这种行为便于精细地检验色心模型。

β 氧化铝以其超离子导电性而闻名。偏离分子式时，M^{+} 离子在一定的点阵平面上很容易活动，从而导致电导率的显著各向异性（Geller 的评论，1977）。

石英像蓝宝石一样，有大的能带间隙。人们对它在缺陷的性质方面研究了约 30 年。已分类出不少于 15 种不同的中心（Abu-Hassan，1987）。可以生产出纯度很高、位错密度很低的人造石英，使它成为十分理想的参照材料。在非晶态 SiO_2 中也发现具有相似于石英那样的缺陷性质。这种相似性可能是由于它们有相似的短程原子结构。二氧化硅中出现显著的 SiO_4 四面体短程有序。OH 基是二氧化硅中的常见杂质。按照 OH 的浓度高低来区分乾（即无水）二氧化硅和湿二氧化硅。后者约含 1000ppm OH。羟基的存在，也许是造成室温下辐射分解损伤的原因。对于石英，在低于 100K 的温度下才观察到这种效应。

三元氧化物结晶成钙钛矿或相关的结构。$LiNbO_3$，$SrTiO_3$ 和 $BaTiO_3$ 是一些例子。由于它们的热电和电光性质，使它们具有很重要的实用价值。通过电子和空穴的光致电离作

用和特殊陷获能力而产生光致变色和光致折变性质。虽然在相应的偏离化学计量比的条件下会出现阳离子空位，但是氧空位看来是最重要的缺陷。掺杂可以产生出种类繁多的中心，特别是由于过渡金属杂质会成为带电$+2e$到$+5e$的多电荷离子。

• p. 407 •

6.6 致　谢

Heike Krzyzagorski 和 Ulrike Wollmann 女士出色地记录整理了文稿。Dagmar Köpnick 女士和 Katharina Macht 女士细心地制图。Christian Abromeit 博士随时帮助澄清在处理本章材料时所遇到的困难。我的夫人 Hanna 对于周末花费时间来准备本章资料表示心甘情愿。

6.7 参考文献

Abromeit, C. (1989), *Int. J. of Mod. Phys. B3*, 1301–1342.

Abromeit, C., Wollenberger, H. (Eds.) (1987), *Mater. Sci. Forum 15–18*, 1–216.

Abromeit, C., Wollenberger, H. (1988), *J. Mater. Res. 3*, 640–644.

Abu-Hassan, L. H. (1987), Thesis, Univ. of Sussex, U.K.

Adams, J. B., Foiles, S. M. (1990), *Phys. Rev. B41*, 3316–3328.

Agullo-Lopez, F., Catlow, C. R. A., Townsend, P. D. (1988), *Point Defects in Materials*. London: Academic Press.

Averback, R. S., Benedek, R., Merkle, K. L. (1978), *Phys. Rev. B18*, 4156.

Bakker, H. (1987), *Mater. Sci. Forum 15–18*, 1155–1182.

Balluffi, R. W. (1978), *J. Nucl. Mater. 69/70*, 240.

Balzer, R., Peisl, H., Waidelich, W. (1968), *Phys. Letters 27 A*, 31.

Beeler, J. R., Jr. (1983), *Radiation Effects Computer Experiments*. Amsterdam: North-Holland Publ.

Benedek, R. (1978), *J. Phys. F: Met. Phys. 17*, 569–576.

Birtcher, R. C., Hertz, W., Fritsch, G., Watson, J. F. (1975), *Very Low Temperature Electron Irradiation and Annealing of Gold and Lead*, in: *Proc. Int. Conf. on Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals*: Robinson, M. T., Young, F. W. (Eds.). Springfield, VA: CONF-751006, Natl. Techn. Inf. Service, p. 405.

Cannon, C. P., Sosin, A. (1975), *Radiation Effects 25*, 253.

Catlow, C. R. A., Mackrodt, W. C., Norgett, M. J., Stoneham, A. M. (1977), *Philos. Mag. 35*, 177.

Catlow, C. R. A., Corish, J., Jacobs, P. W. M., Lidiard, A. B. (1980), *Report No. EARE-TAP-873*. Harwell, U.K.: Atomic Res. Establishment.

Corbett, J. W. (1966), *Electron Radiation Damage in Semiconductors and Metals*, in: *Solid State Physics Suppl. 7*: Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). New York: Academic Press.

Corbett, J. W., Smith, R. B., Walker, R. M. (1959), *Phys. Rev. 114*, 1442 and 1460.

Crawford, J. H., Jr., Slifkin, L. M. (Eds.) (1972), *General and Ionic Crystals*, Vol. 1 of *Point Defects in Solids*. New York: Plenum Press.

Dederichs, P. H. (1973), *J. Phys. F3*, 471.

Dederichs, P. H., Zeller, R. (1980), *Dynamical Properties of Point Defects in Metals*, in: *Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 87: Höhler, G., Niekisch, E. A. (Eds.). Berlin: Springer-Verlag.

Dederichs, P. H., Lehmann, C., Schober, H. R., Scholz, A., Zeller, R. (1978), *J. Nucl. Mater. 69/70*, 176.

Diaz de la Rubia, T., Averback, R. S., Benedek, R., Robertson, I. M. (1990), *Radiation Effects and Defects in Solids 113*, 39–52.

Doyama, M. (1978), *J. Nucl. Mater. 69 & 70*, 350–361.

Dunlop, A. Lesueur, D. (1992), *Physics of Irradiation Effects in Metals*, Internatl. Conf. Siofok, Hungary: Szenes, G. (Ed.). Aedermannsdorf, Switzerland: Trans. Tech. Publ., pp. 553–576.

Ecker, K. H. (1982), *Verhandl. DPG (VI) 17*, 892.

Ehrhart, P., Schönfeld, B. (1982), *Self-Interstitial Atoms and their Agglomerates in hcp Metals*, in: *Point Defects and Defect Interactions in Metals*, Takamura, J., Doyama, M., Kiritani, M. (Eds.). Tokyo: Univ. of Tokyo Press, p. 47.

Ehrhart, P., Haubold, H. G., Schilling, W. (1974), *Investigation of Point Defects and Their Agglomerates in Irradiated Metals by Diffuse X-ray Scattering*, in: *Festkörperprobleme XIV/Advances in Solid State Physics*: Queisser, H. J. (Ed.). Braunschweig: Vieweg, p. 87.

Ehrhart, P., Carstanjen, H. D., Fattah, A. M., Robato, J. B. (1979), *Philos. Mag. A. 40*, 843–858.

Ehrhart, P., Robrock, K. H., Schober, H. R. (1986), in: *Physics of Radiation Effects in Crystals*, Johnson, R. A., Orlov, A. N. (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers, pp. 3–115.

Eshelby, J. D. (1956), *The Continuum Theory of Lattice Defects*, in: *Solid State Physics, 3*: Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). New York: Academic Press, p. 79.

Evans, J. H. (1990), in: *Patterns, Defects and Materials Instabilities*, Walgraef, C., Ghoniem, N. M. (Eds.). Bruxelles: Kluwer Academic Publ., p. 347.

Faupel, F., Hehenkamp, T. (1987), *Acta Metall. 35*, 771–774.

Faupel, F., Köstler, C., Bierbaum, K., Hehenkamp, Th. (1988), *J. Phys. F: Met. Phys. 18*, 205–212.

Flynn, C. P. (1968), *Phys. Rev. 171*, 682.

Flynn, C. P. (1975), *Thin Solid Films 25*, 37.

Fowler, W. B. (Ed.) (1968), *Physics of Color Centers*. New York: Academic Press.

Frenkel, J. (1926), *Z. Phys. 35*, 652.

Gavillet, D., Victoria, M., Green, W. V., Gotthardt, R., Martin, J. L. (1988), *J. Nucl. Mater. 155–157*, 992–995.

Gebhardt, W., Kuhnert, H. (1964), *Phys. Letters 11*, 15.

Geller, S. (Ed.) (1977), *Solid Electrolytes*. Berlin: Springer-Verlag.

Gibson, J. B., Goland, A. N., Milgram, M., Vineyard, G. H. (1960), *Phys. Rev. 120*, 1229.

Granato, A. V. (1982), in: *Point Defects and Defect Interactions in Metals*: Takamura, J., Doyama, M., Kiritani, M. (Eds.). Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 67–72.

Granato, A. V., Holder, J., Hultman, K. L., Johnson, D. L., Setser, G. G., Wallace, P., Wong, H. (1982), in: *Point Defects and Defect Interactions in Metals*: Takamura, J., Doyama, M., Kiritani, M. (Eds.). Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 360–363.

Gudladt, H.-J., Naundorf, V., Macht, M.-P., Wollenberger, H. (1983), *J. Nucl. Mater. 118*, 73–77.

Hähner, P., Frank, W. (1990), *Mater. Sci. Forum 62–*

64, 697-700.
Haken, H. (1977), *Synergetics*. Berlin: Springer-Verlag.
Hautojärvi, P. (1987), *Mater. Sci. Forum 15-18*, 81-98.
Hatcher, R., Zeller, D. R., Dederichs, P. H. (1979), *Phys. Rev. B19*, 5083.
Heald, P. T. (1977), *Discrete Lattice Models of Point Defects*, in: *Vacancies '76*: Smallman, R. E., Harris, J. E. (Eds.). London: The Metals Society, p. 11.
Heinisch, K. L. (1981), *J. Nucl. Mater. 103/104*, 1325.
Henderson, B., Wertz, J. E. (1968), *Advances in Physics 17*, 749-856.
Henderson, B., Chen, Y., Sibley, W. A. (1972), *Phys. Rev. B6*, 4060-4068.
Holder, J., Granato, A. V., Rehn, L. E. (1974), *Phys. Rev. B10*, 363.
Holstein, T. (1959), *Ann. Phys. 8*, 343.
Howe, L. M., Swanson, M. L. (1982), *Ion Channeling Investigations of the Interactions between Irradiation-produced Defects and Solute Atoms in Metals*, in: *Point Defects and Defect Interactions in Metals*: Takamura, J., Doyama, M., Kiritani, M. (Eds.). Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 53-58.
Imafuku, M., Yamamoto, R., Doyama, M. (1982), *Computer Studies of Self-Interstitials in Magnesium*, in: *Point Defects and Defect Interactions in Metals*, Takamura, J., Doyama, M., Kiritani, M. (Eds.). Tokyo: Univ. of Tokyo Press, p. 145.
Ingle, K. W., Perrin, R. C., Schober, H. R. (1981), *J. Phys. F11*, 1161.
Jäger, W., Ehrhart, T. P., Schilling, W. (1990), *Radiation Effects and Defects in Solids 113*, 201-211.
Jaques, H. (1982), *Rep. JÜL-1758*. Jülich, F.R.G.: Research Center KFA Jülich.
Jenkins, M. L., Wilkens, M. (1976), *Phil. Mag. 34*, 1155.
Jung, P., Ullmaier, H. (1990), *J. Nucl. Mater. 174*, 253-263.
Känzig, W., Woodruff, T. O. (1958), *Phys. Rev. 109*, 220.
Kell, B., Wollenberger, H. (1989), *J. Nucl. Mater. 169*, 126-130.
Kim, S. M. (1986), *Phys. Rev. B33*, 1509-1511.
Kinchin, G. H., Pease, R. S. (1955), *Rep. Prog. Phys. 18*, 1.
King, W. E., Merkle, K. L., Meshii, M. (1981), *Phys. Rev. B23*, 6319.
Kiritani, M. (1982), *Nature of Point Defects and Their Interactions Revealed by Electron Microscope Observation of Their Clusters*, in: *Point Defects and Defect Interactions in Metals*: Takamura, J., Doyama, M., Kiritani, M. (Eds.). Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 59-66.
Kiritani, M. (1987), *Mater. Sci. Forum 15-18*, 1023-1045.
Klemradt, U., Drittler, B., Hoshino, T., Zeller, R., Dederichs, P. H., Stefanon, N. (1991), *Phys. Rev. B43*, 9487-9497.
Klick, C. C. (1972), in: *Point Defects in Solids*, Vol. 1, *General and Ionic Crystals*: Crawford, J. H. Jr., Slifkin, L. M. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 291-323.
Kluin, J.-E., Hehenkamp, T. (1991), *Phys. Rev. B44*, 11597-11608.
Koch, R., Wahl, R. P., Wollenberger, H. (1981), *J. Nucl. Mater. 103/104*, 1211-1215.
Koch, J. M., Koenig, C. (1986), *Phil. Mag. B54*, 177-197.
König, D., Völkl, J., Schilling, W. (1964), *Phys. Stat. Sol. 7*, 591.
Lam, N. Q., Doan, N. V., Dagens, L., Adda, Y. (1981), *J. Phys. F11*, 2231.
Lechner, R. (1983), in: *Mass Transport in Solids*: Beniere, F., Catlow, C. R. A. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 169-226.
Le Claire, A. D. (1978), *J. Nucl. Mater. 69 & 70*, 70-96.
Leibfried, G. (1965), *Bestrahlungseffekte in Festkörpern*. Stuttgart: Teubner.
Lengeler, B. (1976), *Phil. Mag. 34*, 259.
Liu Ping, Dunlop, G. L. (1988), *J. Mater. Sci. 23*, 1419-1424.
Lüty, F. (1968), in: *Physics of Color Centers*, Fowler, W. B. (Ed.). New York: Academic Press, pp. 182-242.
Mantl, S., Triftshäuser, W. (1978), *Phys. Rev. B17*, 1645.
Martin, G. (1980), *Phys. Rev. B21*, 2122.
Mehrer, H., (Ed.) (1990), *Diffusion in Solid State Metals and Alloys, Landolt-Börnstein (New Series)*, Group III, Vol. 26. Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag.
Miedema, A. R. (1979), *Z. Metallkunde 70*, 345-353.
Mott, N. F. (1932), *Proc. Roy. Soc. A135*, 429.
Naundorf, V., Wollenberger, H. (1990), *J. Nucl. Mater. 174*, 141.
Nicklow, R. M., Crummett, W. P., Williams, J. M. (1979), *Phys. Rev. B20*, 5034.
Norgett, M. J., Robinson, M. T., Torrens, I. M. (1974), *Nucl. Eng. Design 33*, 50.
Nowick, A. S. (1972), *General and Ionic Crystals*, Vol. 1 of *Point Defects in Solids*. New York: Plenum Press, pp. 151-200.
Peisl, J., Franz, H., Schmalzbauer, A., Wallner, G. (1991), in: *Defects in Materials, Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 209: Bristowe, P. D., Epperson, J. E., Griffith, J. E., Liliental-Weber, Z. (Eds.). Pittsburgh, PA: Mat. Res. Soc., pp. 271-282.
Petry, W., Vogl, G., Mansel, W. (1982), *Z. Phys. B46*, 319.
Poerschke, R., Wollenberger, H. (1980), *Radiation Effects 49*, 225-232.
Rauch, R., Peisl, J., Schmalzbauer, A., Wallner, G. (1990), *J. Phys.: Condens. Matter 2*, 9009-9017.
Rehn, L. E., Robrock, K. H. (1977), *J. Phys. F7*, 1107.
Rehn, L. E., Okamoto, P. R. (1983), in: *Phase Transformations During Irradiation*. London: Applied Science Publishers, pp. 247-290.
Rehn, L. E., Robrock, K. H., Jaques, H. (1978), *J. Phys. F8*, 1835.
Robrock, K.-H. (1983), in: *Phase Transformations*

During Irradiation. London: Applied Science Publishers, pp. 115–146.

Robrock, K.-H. (1989), *Mechanical Relaxation of Interstitials in Irradiated Metals*, in: *Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 118. Berlin: Springer-Verlag.

Robrock, K.-H., Schilling, W. (1976), *J. Phys. F6*, 303.

Rühle, M., Wilkens, M. (1983), in: *Physical Metallurgy*: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 788–792.

Russell, K. C. (1984), *Prog. Mater. Sci. 28*, 229.

Schilling, W., Burger, G., Isebeck, K., Wenzl, H. (1970), *Annealing Stages in the Electrical Resistivity of Irradiated f.c.c. Metals*, in: *Vacancies and Interstitials in Metals*: Seeger, A., Schumacher, D., Schilling, W., Diehl, J. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, p. 255.

Scholz, A., Lehmann, C. (1972), *Phys. Rev. B6*, 813.

Schroeder, K. (1980), *Theory of Diffusion Reactions of Point Defects in Metals*, in: *Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 87. Berlin: Springer-Verlag, pp. 171–262.

Schultz, H. (1991), *Mater. Sci. Eng. A 141*, 149–167.

Seeger, A. (1973), *J. Phys. F3*, 248.

Seidman, D. N. (1978), *Surf. Sci. 70*, 532.

Seitz, F., Koehler, J. S. (1956), *Displacement of Atoms During Irradiation*, in: *Solid State Physics*, Vol. 2: Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). New York: Academic Press, p. 305.

Simmons, R. O., Balluffi, R. W. (1960), *Phys. Rev. 117*, 52.

Simmons, R. O., Balluffi, R. W. (1963), *Phys. Rev. 129*, 1533.

Smigalskas, A. D., Kirkendall, E. O. (1947), *Trans AIME 171*, 130.

Sørensen, O. T. (Ed.) (1981), *Nonstoichiometric Oxides*. New York: Academic Press.

Sonnenberg, K., Schilling, W., Mika, K., Dettmann, K. (1972), *Radiation Effects 16*, 65.

Stott, M. J. (1978), *J. Nucl. Mater. 69/70*, 157.

Swank, R. K., Brown, F. C. (1963), *Phys. Rev. 130*, 34.

Swanson, M. L., Howe, L. M. (1983), *Nucl. Instr. Methods 218*, 613.

Takamura, J. Shirai, Y., Furukawa, K., Nakamura, F. (1987), *Mater. Sci. Forum 15–18*, 809–828.

Trifthäuser, W., McGervey, J. D. (1975), *Appl. Phys. 6*, 177.

Tuchkevich, V. M., Shvarts, K. K. (Eds.) (1981), *Proc. Intern. Conf. on Defects in Insulating Crystals*, Riga. Berlin: Springer-Verlag.

Urban, K., Yoshida, N. (1981), *Phil. Mag. A 44*, 1193.

Urban, K., Saile, B., Yoshida, N., Zag, W. (1982), in: *Point Defects and Defect Interactions in Metals*, Takamura, J., Doyama, M., Kiritani, J. (Eds.). Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 783–788.

Van Bueren, H. G. (1961), *Interperfections in Crystals*. Amsterdam: North-Holland, p. 300.

Vogl, G., Petry, W., Sassa, K., Mantl, S. (1982), in: *Point Defects and Defect Interactions in Metals*. Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 33–40.

Wagner, C., Beyer, J. (1936), *Z. Phys. Chem. B32*, 113.

Wagner, R. (1982), *Field-Ion Microscopy*, in: *Crystals*, Vol. 6. Berlin: Springer-Verlag.

Wenzl, H. (1970), *Physical Properties of Point Defects in Cubic Metals*, in: *Vacancies and Interstitials in Metals*: Seeger, A., Schumacher, D., Schilling, W., Diehl, J. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, p. 363.

Wever, H. (1992), in: *Diffusion in Solids – Unsolved Problems*: Murch, G. E. (Ed.). Aedermannsdorf (Switzerland): Trans. Tech. Public., pp. 55–72.

Wichert, Th. (1982), in: *Point Defects and Defect Interactions in Metals*: Takamura, J. I., Doyama, M., Kiritani, M. (Eds.). Tokyo: Univ. of Tokyo Press, pp. 19–26.

Wichert, T. (1987), *Mater. Sci. Forum 15/18*, 829–848.

Wiedersich, H., Okamoto, P. R., Lam, N. Q. (1979), *J. Nucl. Mater. 83*, 98.

Wiedersich, H., Lam, N. Q. (1983), in: *Phase Transformations During Irradiation*. London: Applied Science Publishers, pp. 1–46.

Wiedersich, H. (1990), in: *Radiation Effects and Defects in Solids 113*, 97–108.

Wollenberger, H. J. (1983), in: *Physical Metallurgy*, Vol. 2: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers, pp. 1140–1221.

Wollenberger, H. (1990), *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. B48*, 493–498.

Wollenberger, H. (1970), *Production of Frenkel Defects during Low-Temperature Irradiations*, in: *Vacancies and Interstitials in Metals*: Seeger, A., Schumacher, D., Schilling, W., Diehl, J. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, p. 215.

Wollenberger, H. (1978), *J. Nucl. Mater. 69/70*, 362–371.

一般阅读资料

Abromeit, C., Wollenberger, H. (Eds.) (1987), *Mater. Sci. Forum 15–18*, 1–1426.

Agullo-Lopez, F., Catlow, C. R. A., Townsend, P. D. (1988), *Point Defects in Materials*, London: Academic Press.

Crawford, J. H., Jr., Slifkin, L. M. (Eds.) (1972), *General and Ionic Crystals*, Vol. 1 of *Point Defects in Solids*. New York: Plenum Press.

Dederichs, P. H., Zeller, R. (1980), *Dynamical Properties of Point Defects in Metals*, in: *Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 87: Höhler, G., Nickisch, E. A. (Eds.). Berlin: Springer-Verlag.

Ehrhart, P., Robrock, K. H., Schober, H. R. (1986), in: *Physics of Radiation Effects in Crystals*: Johnson, R. A., Orlov, A. N. (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers, pp. 3–115.

Robrock, K.-H. (1989), *Mechanical Relaxation of Interstitials in Irradiated Metals*, in: *Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 118. Berlin: Springer-Verlag.

Schroeder, K. (1980), *Theory of Diffusion Reactions*

of Point Defects in Metals, in: *Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 87. Berlin: Springer-Verlag, pp. 171–262.

Sørensen, O. T. (Ed.) (1981), *Nonstoichiometric Oxides*. New York: Academic Press.

Wollenberger, H. J. (1983), in: *Physical Metallurgy*, Vol. 2: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers, pp. 1140–1221.

Ullmaier, H. (Ed.) (1991), *Atomare Fehlstellen in Metallen, Landolt-Börnstein (New Series)*, Group III, Vol. 25. Berlin: Springer-Verlag.

7　晶体中的位错

David J. Bacon

Department of Materials Science and Engineering, University of Liverpool, Liverpool, U. K.

（余永宁译　朱逢吾校）

目录

符号与缩语表

a	点阵常数,原子间距,面间距
A	各向异性比率
$\mathbf{b}$	伯格斯矢量
c, c_0	浓度,(空位)平衡浓度
c/a	h.c.p. 金属的点阵常数比
C_t	横向声波波速
d	部分位错间距
e	电荷
e_{ij}	应变张量分量
E	位错线能量(每单位长度)
E_{core}	位错核心能量(每单位长度)
E_{el}	位错弹性能(每单位长度)
E_f, E_m	(点缺陷)形成能,迁移能
E_{int}	位错位错交互作用能
E_I	位错点缺陷交互作用能
E_j	割阶能
E_p	Peierls 能势
f, F	作用在位错上的化学力,机械力
G^*	吉布斯激活自由能
k_B	玻尔兹曼常量
K	直位错能量的对数项前的能量因子
$\mathbf{l}$	线段矢量
$\mathbf{n}$	表面法向单位矢量
N	位错数目

p 压力

P_{ij} 偶极矩张量

q 电量

r_s 点缺陷半径

r_0 位错核心半径

R 半径，曲率半径

S 表面

t 时间

T 温度

$\boldsymbol{u}$ 位移矢量

V 体积

V_h, V_s 空洞，球(点缺陷的)体积

V_{mis} 错配体积

w 位错核心宽度

γ 堆垛层错能

Γ 位错线张力

δ 错配参数

δ_{ij} 错配应变

ε 错配参数或应变

ε_{ijk} 置换张量

$\varepsilon_p, \dot{\varepsilon}_p$ 塑性应变，塑性应变速率

Θ_D 德拜温度

λ Lamé 常数或位错能中的核心参数

μ 切变模量

ν 泊松比

ρ, ρ_m 密度，可动(位错)密度

σ, σ_n 应力，应力的正分量

σ_{ij} 应力张量分量

Σ_{ij} 直位错线的应力张量

τ, τ_c, τ_{max} 分切应力，临界及最大分切应力

τ_p Peierls 应力

ω 位错振动频率

Ω 原子体积

APB 反相畴界

b. c. c. 体心立方

CRSS 临界分切应力

CSF	复杂堆垛层错
f. c. c.	面心立方
h. c. p.	六角密堆
RSS	分切应力
SISF	超点阵内禀堆垛层错
TEM	透射电子显微术

• p. 415 •

7.1 引　　言

7.1.1 位错研究的背景

在位错被"发现"后的50—60年里，它已成为所有晶体缺陷中最经常研究的对象。这原因是不难找出的，因为位错无论是单独地还是集体地都会影响晶态固体的化学、机构和物理行为，而对位错性质的了解是成功地建立这种行为的模型和理论所必不可少的。说位错"发现"于20世纪30年代有点令人误会，因为现在已清楚地重新确认，在19世纪以及20世纪早期就已观察到它们的存在(Hirth和Lothe，1982；Nabarro，1967，1984)，并且有些关于位错性质的基础理论在它们被发现以前就已经有系统的陈述(Volterra，1907；Love，1927)。然而，直到Orowan(1934)，Polanyi(1934)，Taylor(1934)和Burgers(1939)的工作之后，才发现这些原子尺度的几何缺陷会影响材料的宏观性质。这一发展的背景是对金属晶体在弹性极限之上对应力的响应(即它们的塑性)的研究，对位错后续研究的原动力是从阐明和提高晶态固体的机械性能的需求中产生的。然而，如前面所指出的，位错能够对其它性能产生深远的影响，在研究位错的特性时记住这一点是重要的。理解它的诸方面的意义的关键是其在所讨论的晶体中它们的原子尺度的几何状态。一旦理解了这点，位错间相互的效应、位错对其它缺陷的效应，以及在诸如传质和导电等现象的作用可以通过更细致的揭示而得出。这就是本章中所要阐述的方法，因此，对位错的普遍性质及其在常见晶系中的结构提供了一个介绍性的综述。它将为本丛书中其它章节里对与位错相联系的过程更专门化的叙述提供了一个背景。

我们首先给出位错实际是什么和如何观察它们的简短介绍。它们的特殊性质将在后面的章节中阐述。

7.1.2 位错的几何形态

位错是晶体中的线缺陷，我们称之为'线'意思是指它更类似于一个"管道"，直径通常仅有几个原子间距，贯穿于晶体之中。在管道内，原子相互间可以相对位移使得它们的坐标与在完整晶体中的非常不同，而在管道之外的坐标接近于完整晶体。如我们将要看到的，在管道内部和外部之间并无明确界线，而是逐渐过渡的；管道截面也不一定是圆形。这个定义不很精确的区域称为位错核心(见7.1.4节)。

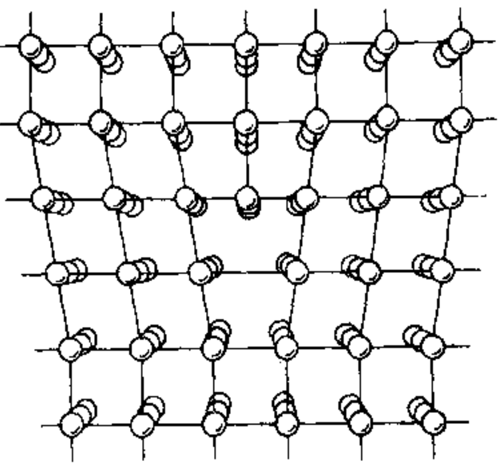


图7-1　简单立方晶体中的一个刃位错(Hirth和Lothe，1982)

刃位错的几何结构是最简单的，它是由Orowan，Polanyi和Taylor于1934年首先各自独立提出的。图7-1显示在简单立方晶体中仅有三个原子层厚度的一个位错的例子，图中的位错线是直的并且垂直于纸面。可以看出，畸变集中在图中心的核心区域。并且，这畸变可以由

在完整的晶体区域中插入一个半原子面而引起。在图 7-1 中位错线沿多余半原子面的底部延伸。这刃位错通常简单地以⊥符号标记,垂直的一划表多余示半原子面的方向。

· p. 416 ·

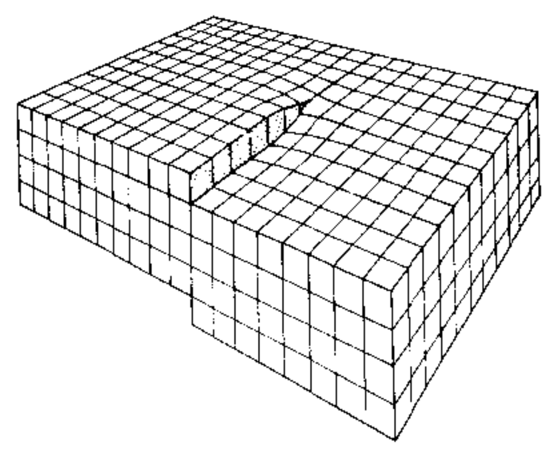


图 7-2 简单立方晶体中的一个螺位错(Hirth 和 Lothe,1982)

要讨论的另一个基本几何结构是螺位错的结构。在图 7-2 中的简单立方晶体中描述了这种结构。此时位错从晶块的顶部延伸至底部,而且可以看到它把平行于底面和顶面的面变成一个单螺旋面。同样,在高度畸变的核心之外,晶体几乎是完整的。

或者已经注意到在图 7-2 中的螺位错形成的螺旋面是右螺的。同样可能出现左螺位错,并且很容易想象如果这两个位错相会合时,它们会互相抵消并留下一个完整的晶体。类似地,若称图 7-1 中的刃位错为"正"的,当其多余半原子面的方向是 T 时,相应称之为"负"的。这两种刃位错在物理上是相反的,如果把它们拉在一起时会互相抵消。于是很明显,"刃型"和"螺型"的标志还不足以唯一地确定一根位错的物理本质。我们现在将要说明存在一种矢量,它和位错线方向一起,能够唯一地表述位错。

7.1.3 伯格斯回路

伯格斯矢量 ***b*** 是通过构建伯格斯回路来定义的(Frank,1951)。伯格斯回路是在晶体中包含位错的一个从原子到原子的封闭路径。在图 7-3(a)和(c)中的 MNOPQ 就是对应于刃位错和螺位错的这样的回路的示例。至关重要的是,在实际晶体中回路要完全穿过几乎完整的材料,如果在没有位错的晶体中按相同的原子到原子的顺序作回路,回路是不封闭的,那么前一个回路必定包围了一个或多个位错。为了使这个不封闭回路变成封闭回路所需的矢量称为伯格斯矢量。这种操作由图 7-3(b)和(d)说明,从图中看到,使回路不封闭的 QM 段即伯格斯矢量。对于刃位错它垂直于位错线而对于螺位错则平行于位错线。这一结果给出了刃位错

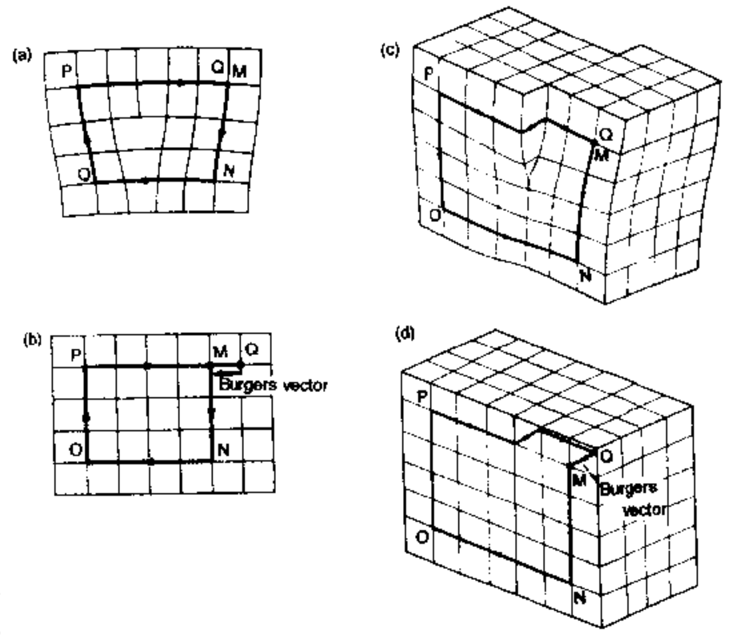


图 7-3 绕(a)刃位错和(b)螺位错的伯格斯回路,(b)和(d)是在完整晶体中的相同回路(Hull 和 Bacon,1984)

和螺位错的定义。在最一般的情况下，位错并不可能完全垂直或平行于 $\boldsymbol{b}$，此时位错线是混型的，具有刃型与螺型相结合的特征，它由这两个组分的矢量相加得出（见图 7-4）。然而，单根位错的总伯格斯矢量具有固定的晶体学长度和方向，并和位错线的位置与取向无关。

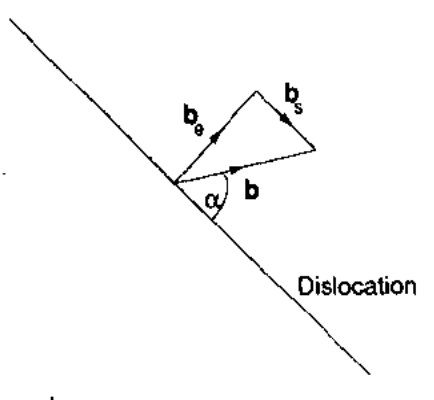


图 7-4　混型位错线的伯格斯矢量分解为刃型和螺型分量：$b_e = b\sin\alpha$ 和 $b_s = b\cos\alpha$

· p. 417 ·

围绕其它如空位和间隙原子等缺陷所作的伯格斯回路不会不封闭。上面所用的伯格斯回路构造法意味着一个约定。首先，沿着位错线看去，它定义为位错线的正向 $\boldsymbol{l}$，回路是按顺时钟方向作的（见图 7-5），其次，伯格斯矢量是在完整晶体中的参考回路的终点引向起始点所作出的矢量。这规则以 FS/RH 约定而知名（Bilby 等，1955）。从数学的角度看，对于连续统，$\boldsymbol{b}$ 由绕位错的回路 C 的弹性位移 $\boldsymbol{u}$ 的线积分得出（图 7-5）

$$\boldsymbol{b} = \oint_C \mathrm{d}\boldsymbol{u} \tag{7-1}$$

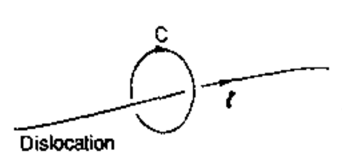


图 7-5　对正向线 $\boldsymbol{l}$ 的顺时针回路

通过类似于图 7-3 的示意图可以容易地看出，对于一个给定位错，当位错线反向时则伯格斯矢量也反向。并且，位错线方向相同但伯格斯矢量反向（或反之，位错线指向相反而伯格斯矢量同向）的位错物理上是相反的。这时，如果一个为正刃位错则另一个是负刃位错，并且，如果一个是右螺位错则另一个就是左螺位错。

· p. 418 ·

上面在简单立方晶体中定义的伯格斯矢量是点阵中两点连结起来的最短的点阵平移矢量。伯格斯矢量为点阵平移矢量的位错称为全位错或单位位错。

位错线可以终止于一个晶体的表面和多晶体的晶界上，但不会终止在晶体内的完整的区域。这样，位错线必须要么形成封闭的位错环要么分支成其它位错。当三个或多个位错在结点处相遇时，必要的条件是伯格斯矢量守恒。考虑位错 $\boldsymbol{b}_1$（图 7-6）分支成了两根伯格斯矢量为 $\boldsymbol{b}_2$ 和 $\boldsymbol{b}_3$ 的位错。按照图示的位错线指向，绕每一个位错作一个伯格斯回路，从图可以得出

· p. 419 ·

$$\boldsymbol{b}_1 = \boldsymbol{b}_2 + \boldsymbol{b}_3 \tag{7-2}$$

图右边的大回路包围了两根位错，但是由于它经过了与图左侧的 $\boldsymbol{b}_1$ 回路相同的好区，故而这两个回路等价且伯格斯矢量必然相同，即为 $\boldsymbol{b}_1$。很容易看出，如果所有的线指向均取离开结点的方向为正，则对 N 个位错

$$\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{b}_i = 0 \tag{7-3}$$

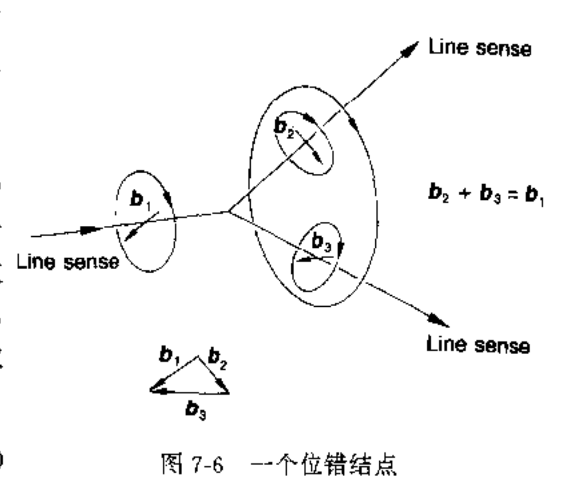


图 7-6　一个位错结点

位错密度 ρ 是晶体中总位错含量的度量，定义为单位体积中位错线的总长度。这样，对于一个含有位错线长度 L 的体积 V，$\rho=L/V$。另一种有时使用更方便的定义是在单位面积上交截的位错数目。如果所有的位错线互相平行，这两种定义的密度值相等。但对于完全随机排列的位错组态，体密度是面密度的两倍。在充分退火的金属晶体中 ρ 通常在 $10^6 \sim 10^8 \mathrm{cm}^{-2}$ 之间，但它随塑性变形而快速增加，强烈冷轧金属的典型值约为 $10^{10} \sim 10^{11} \mathrm{cm}^{-2}$。在非金属晶体中 ρ 通常低些，在精心长成的半导体晶体中可以得到低至 $10\mathrm{cm}^{-2}$ 的值。

7.1.4 位错核心结构

很早就注意到由位错引起的大部分原子错排集中于一个定义有些不精确的核心区域。业已证明，使用一种方法将这种错排定量化是有用的，我们现在描述这样做的一种方法。为了简单，我们再次考虑简单立方晶体。当制造一根伯格斯矢量为 $\boldsymbol{b}$ 的刃位错而插入一个多余半原子面时，在滑移面上侧(A)和下侧(B)的那些原子面(见 7.2.2 节)中的原子位移了 $\boldsymbol{u}$，如图 7-7(a)所示。为了容纳位错，沿滑移面有原子坐标的错排，这将在 7.2.2 节中更完全地讨论这个问题。这个错排度用两个在滑移面上下处于相邻位置的原子间的位移差 Δu 来定义，即 $\Delta u=u(\mathrm{B})-u(\mathrm{A})$。以 b 为单位 Δu 相对于 x 的关系的图形表示于图 7-7(b)中。位错宽度 w 定义为错排度大小大于其最大值一半的那段距离，即在此范围内 $-b/4 \leq \Delta u \leq b/4$。这个参数表示于图 7-7(b)中。这宽度作为位错核心尺寸的度量，即在这个区域内的位移和应变不接近弹性理论的值(见 7.3.2 节)。

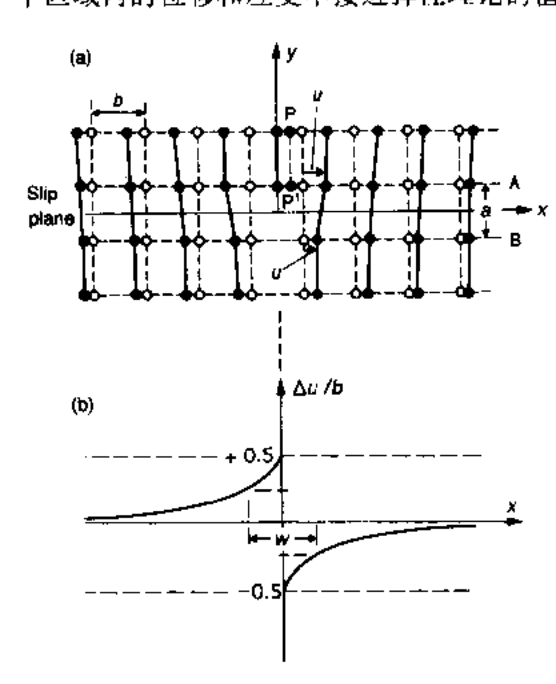


图 7-7 (a)空心和实心圆分别表示插入多余半原子面前后的原子位置。P 和 P' 标记 $\chi=0$ 处原子的移动，这将在以后的 7.2.4 节讨论。(b)是图(a)位错跨过滑移面的位移差 Δu(Hull 和 Bacon，1984)

简单立方晶体中刃位错的 Δu 曲线的典型形式示意地表示于图 7-8 中。在这些情况中，为了得出连续的曲线，当 Δu 是负值时都加上 b 值。计算机模拟发现，图 7-8(a)和(b)中未分解位错(见 7.6 节)的核心宽度通常在 b 到 $5b$ 之间，并且依赖于原子间势和晶体结构。如图 7-8(c)所示的分解成两根部分位错(见 7.6 节)的情况，仅当在滑移面存在稳定的堆垛层错时(例如在 f.c.c. 点阵中，见 7.6.2 节)才会发生。部分位错的间距 d 可能比较大，原则上由它们的弹性交互作用及堆垛层错能决定(见 7.6.2 节)，而部分位错的核心的宽度由原子间的非弹性交互作用决定。另一种关于核心结构的有用描述方法可以由对错排度曲线求导而简单得到

· p.420 ·

$$f(x)=\frac{\mathrm{d}(\Delta u)}{\mathrm{d}x} \tag{7-4}$$

图 7-8 中表示的三种核心结构的 $f(x)$ 的形式表示在每一种情况最下面的曲线中。

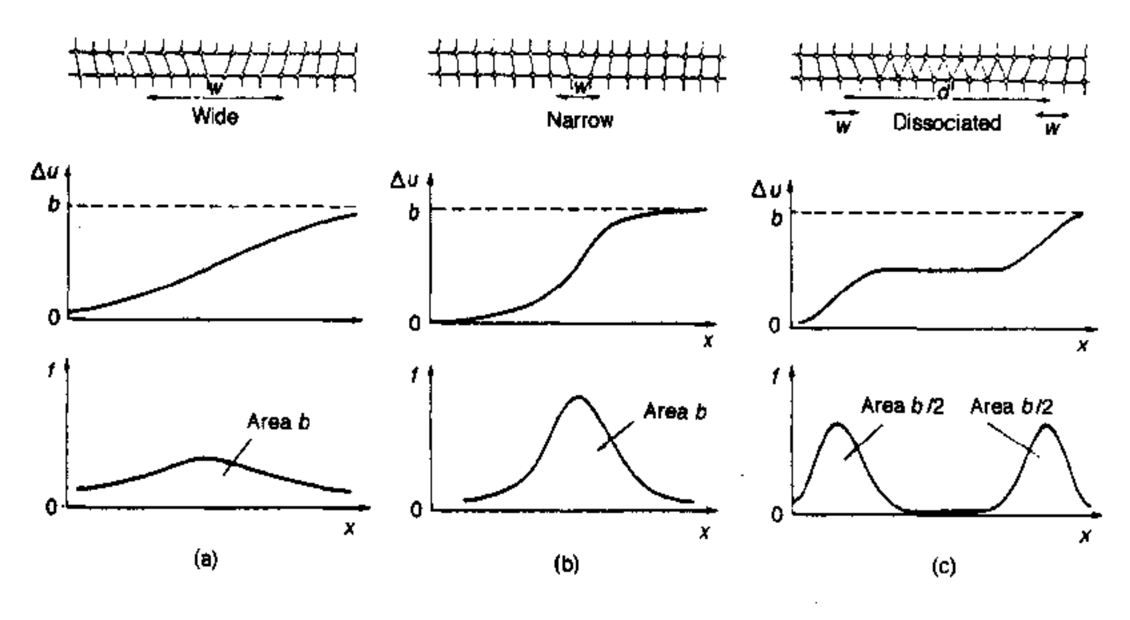


图 7-8 简单立方晶体中(a)宽的、(b)窄的和(c)分解的刃位错的原子位置、错排度 Δu 及伯格斯矢量分布函数 f(Hull 和 Bacon,1984)

因为 $f(x)$ 曲线下方的面积等于 b,这个函数称为伯格斯矢量分布函数。正如从图 7-8 中看到的,分布曲线清楚地显示了错排集中于何处。当含有两个或多个靠得很近的部分位错时,它特别有用。对于错排和伯格斯矢量并非主要分布于一个平面上的非平面状核心(这种情况有时在螺位错发现),可以使用二维图形来描述,在此图中用箭头长度来表示位移差(这个方法稍后在 7.6 节介绍图 7-49 和 7-52 中的 h.c.p. 和 b.c.c. 金属螺位错核心时说明)。已经证明,位移差和伯格斯矢量分布函数对表述由计算机模拟获得的位错核心原子结构的细节特别有用。

7.1.5 位错的观察

· p. 421 ·

曾经用过各种技术研究位错的排列组态、密度和伯格斯矢量(对于介绍性综述,可见 Hull 和 Bacon(1984))。某些诸如通过浸蚀显示出单个位错在表面露头的表面法以及在透明晶体中以沉淀相缀饰位错来显出它的位置的缀饰法等技术,它们不容易提供位错特征的详细信息,现在已不广泛应用了。类似地,X 射线拓扑法仅当对(低密度)位错分布感兴趣时才使用。迄今为止最常用来研究位错性质和过程的方法是透射电子显微术(TEM)。本丛书第 2A 卷第 1 章含有对 TEM 的详细叙述。用这种技术观察特别制备的薄膜中的位错,厚度从≤100nm 至约 1000nm 的薄膜,对能量在 100keV－1MeV 的电子是透明的。在大多数研究中,位错通过应变衬度成像。这是因为位错在周围的晶体中引起弹性畸变(见 7.3.2 节)使原子面弯曲,如果弯曲的原子面处于布拉格角就可使电子衍射而偏离主电子束(见图 7-9)。通过不同衍射面使位错成像,不仅可以确定位错的方向而且还可以确定它的伯格斯矢量。

由于其自身的特殊性质,应变衬度形成的位错像比原子间距要宽,从几个 nm 至(更典型的)数十 nm,因而不能提供有关位错核心内的原子排列组态的直接信息。这种信息

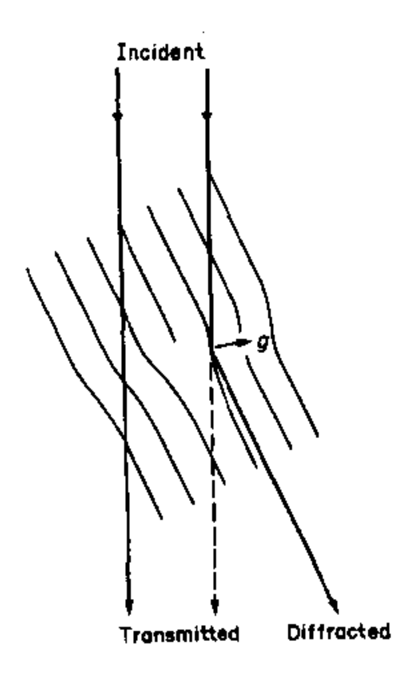


图 7-9 靠近刃位错的面弯曲成能发生衍射的取向(示意图)

· p. 422 ·

可以通过用 TEM 点阵成像(见本丛书卷 2A,第 1 章)获得。这技术在材料和试样厚度方面要求更严格,但已证实在许多疑难领域例如在界面的位错结构是非常有价值的。然而,有一点是非常重要的,如果没有对位错基本性质理解的坚实基础,许多用 TEM 方法作出的解释是不可能的,我们现在就转到这一方面。

7.2 位错的运动

7.2.1 晶体塑性

如前面指出的,位错的发现来自于那些试图理解晶态固体塑性流变的人。图 7-10 示意地表示了在轴向拉伸应力 σ 下单晶体的塑性形变。在常温下,塑性变形以上下两部分晶体相对滑移(或滑动)的方式进行,滑移面和滑移方向通常具有特别的晶体学形式。这说明了塑性变形的类似剪切、体积守恒的特征。实验表明,当在滑移面滑移方向上的分剪切应力(RSS)

$$\tau = \sigma\cos\varphi\cos\lambda \tag{7-5}$$

达到某一临界值 τ_c(称为临界分剪切应力(CRSS))时才发生滑移。在 $\tau=\tau_c$ 时发生的滑移并非是晶体两部分相互作刚性滑动,因为使两原子面互相刚性滑过所需的 RSS 为 $\mu/10$ 的数量级(Frenkel,1926),此处 μ 是弹性切变模量。但实验的 τ_c 远小于此值,它的典型值在 $\mu/10^6$ 至 $\mu/10^3$ 数量级。低的 τ_c 值是由于位错的运动,这一认识解释了理论与实验间的差异。现在知道,晶体中观察到的宏观滑移带是许多位错滑移的结果。

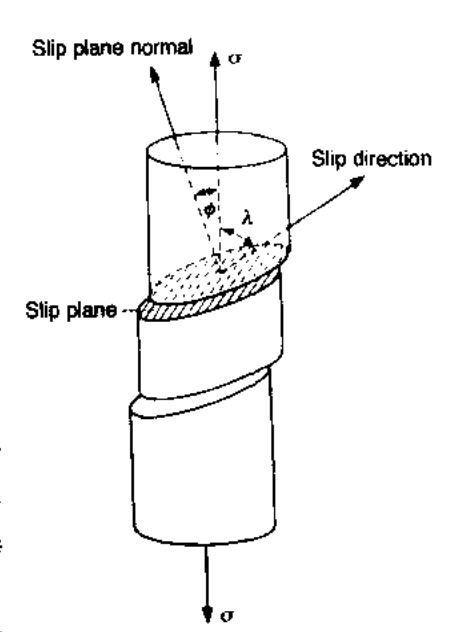


图 7-10 单晶体在单轴应力 σ 下的滑移几何关系

当位错离开其滑动面时,发生不同于滑移的另一种运动。这个攀移过程需要一定数目的点缺陷移动,这种方式的运动在高温时特别重要。我们现在依次地详细讨论单个位错的滑动和攀移。

7.2.2 滑动和滑移

当位错在它的滑移面移动时发生滑动,滑移面是包含位错线和伯格斯矢量的面。(虽然"滑动"和滑移"通常是同义的,但严格地说,滑动是指单个位错的行为而滑移则指多个位错的行为。)

考虑图 7-1 中的刃位错,并想象它在晶体中通过如图 7-11 所描述的程序而形成的那一刻。在晶体中沿 AEFD 面切开,切面的上侧相对于下侧位移了图

7-1 中一个最短的点阵矢量 $\boldsymbol{b}$。一个多余的半平面 EFGH 和一根位错线 FE 就形成了，并且产生了如图 7-1 中相同的畸变。虽然实际上位错不是按这种方式形成的，但这种处理表明可把位错定义为晶体中已滑移和未滑移区域的边界。

· p. 423 ·

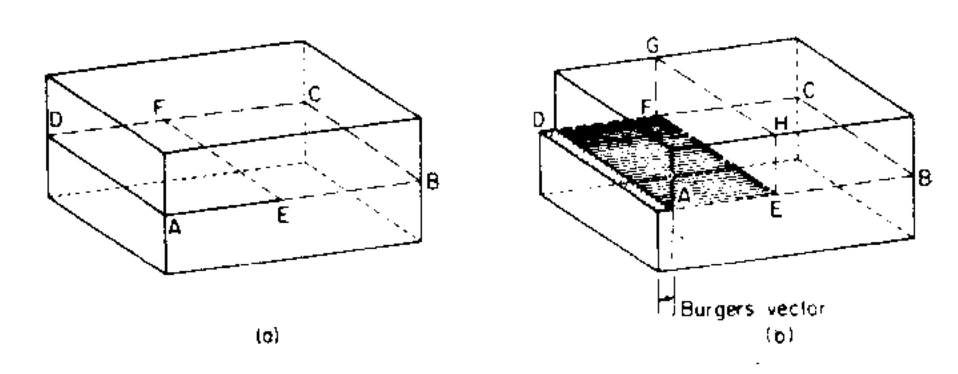


图 7-11 纯刃位错 FE 的形成(Hull 和 Bacon，1984)

应当强调的是，就位错周围的畸变而言，假想的切割和位移操作过程并不是唯一的。跨过终止于位错线的任意切面(例如图 7-11 中的 EFGH)两侧的原子相对位移 $\boldsymbol{b}$ 的就足够了。这从(7-1)式和对伯格斯回路描述就很清楚，因为它们都没有对切面作出特别的注明。图 7-11(b)中的畸变是由切面两侧的原子作相同的相对位移 $\boldsymbol{b}$ 所引起的。这样形成了一个 Volterra 位错(Volterra，1907)。虽然也可以以位移不为常量来导出更普通的形式，但这里不作处理。

如图 7-12 中显示的那样，只需要很小的 RSS 就可以使位错沿滑移面移动。在位错核心区域原子排列偏离完整位置，只要求很少的几个原子的位置作小的相对改变便可使位错移动。例如，原子 1 相对于原子 2 和 3 的很小移动即可将多余半原子面从 x 有效地移动到 y，并且这个过程随位错继续滑动而重复。克服位错移动的点阵阻力所需的外加应力是 Peierls-Nabarro 应力(见 7.2.4 节)，它远小于完整晶体的 Frenkel 理论剪切应力。

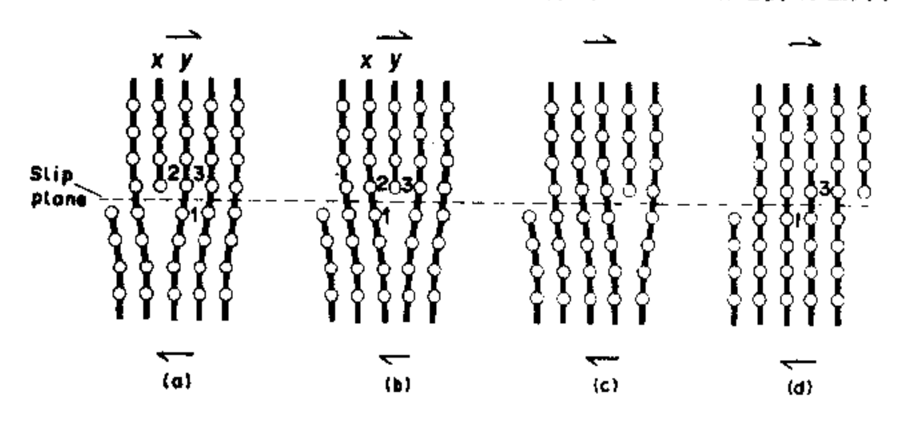


图 7-12 刃位错的滑动：箭头表示所加的剪切应力(Hull 和 Bacon，1984)

图 7-12 说明了为什么伯格斯矢量是位错的最重要参数。在位错滑动过后，跨过滑移面毗邻位置的两相邻原子(例如 1 和 3 原子)相对位移了一个伯格斯矢量。这样，滑移方向(见图 7-10)必须总是平行于造成滑移的位错的伯格斯矢量。一根位错扫过滑移面到达晶体表面的运动产生一个由伯格斯矢量确定的表面滑移台阶。位错运动产生在滑移方向的

塑性剪切应变将在 7.2.7 节中导出。

· p. 424 ·

由于刃位借的伯格斯矢量垂直于位错线，故滑移面（由这两个方向得出）是唯一的。但是，对于螺位错，b 平行于位错线，故任何包含位错线的面都可成为其滑移面，至少原则上是这样。这在图 7-2 中看得很清楚，图中位错可想象为通过终止于位错线处的垂直面将材料割开并将切面两侧平行于位错线位移而产生。通过核心区域原子的微小运动使得位错滑动，位错的滑动会扩展它产生的表面台阶，新台阶可以在同一切面上也可以在位错移动过的其它任何垂直滑移面上。

· p. 425 ·

位错在应力作用下滑动的方向可以通过实际推理来确定。考虑处于一外加分切应力作用下的材料[图 7-13(a)]，它通过图 7-13b 所示方式的滑动而塑性变形。从上面的描述中可以看到，一根引起这种变形的位错必须具有图中所示方向的伯格斯失量。从图 7-13(c)和(d)中可以看出：为了多余半原子面在左边面上产生如图所示的台阶，一根正刃位错应向左滑动，而负刃位错要向右滑动。为了使表面台阶按所要求的方式扩展[图 7-13(e)]，一根右螺位错应向前滑动，而一根左螺位错则要向后滑动[图 7-13(f)]。这些观察结果说

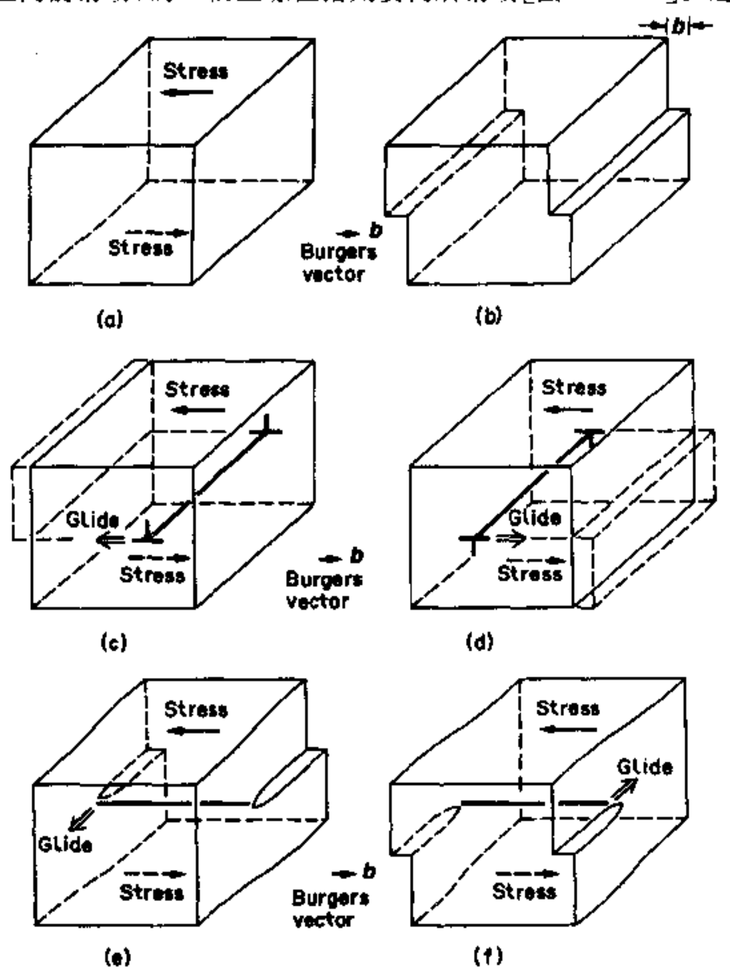


图 7-13　在图示的外加切应力下刃位错和螺位错滑动所产生的塑性变形(Hull 和 Bacon，1984)

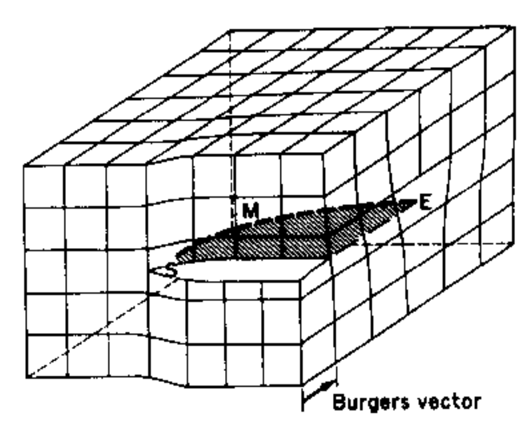


图7 14　弯曲位错线SME，在E点是纯刃型在S点是纯螺型其余各处(M)是混型位错(Hull和Bacon，1984)

明(a)如同根据物理特性相反可以想象到的那样，在相同应力作用下，反号位错向相反的方向滑动，以及(b)为使位错滑动，剪切应力必须作用于滑移面和伯格斯矢量方向上，而与位错线方向无关。

上面所举的例子中假定运动时位错保持平直。然而，位错通常是弯曲和不规则的，尤其是在塑性变形之后是这样。位错线的更一般的形状如图7-14所示。分隔晶体已滑动区域和未滑动区域的边界是弯曲的，即位错是弯曲的，但是沿整个位错线长度上伯格斯矢量是相同的。于是位错线在E点是纯刃型的，而在S点是纯螺型的。位错线的其余部分是混型的，**b**可以分解成如图7-4所示那样的刃型和螺型分量。

7.2.3　交滑移

尽管在上面的论述中认为包含螺位错的任何平面都是可能的滑动面，但在实际材料中发现螺位错倾向于仅在特殊的晶体学面上运动(见7.6节)。这是晶体结构和原子键合对核心原子组态影响的结果。举例而言，在面心立方金属(f.c.c.)中，位错在密堆的{111}面上滑动，但螺位错可以从一个{111}面转移到另一个上。图7-15说明了这种交滑移过程。在图7-15(a)中，在RSS作用下，$\mathbf{b}=1/2[\bar{1}01]$的位错在(111)面上滑动。包含**b**的另外的{111}面仅有一个，它是$(1\bar{1}1)$，如果在某点局部应力场发生改变使得在这个面上滑移有利，那么如图7-15(c)和(d)所示，螺型的位错段可以交滑移到$(1\bar{1}1)$面上，并且位错线在该面上进一步运动。这个过程可以反向进行的，图7-15d说明了这种双交滑移。交滑移

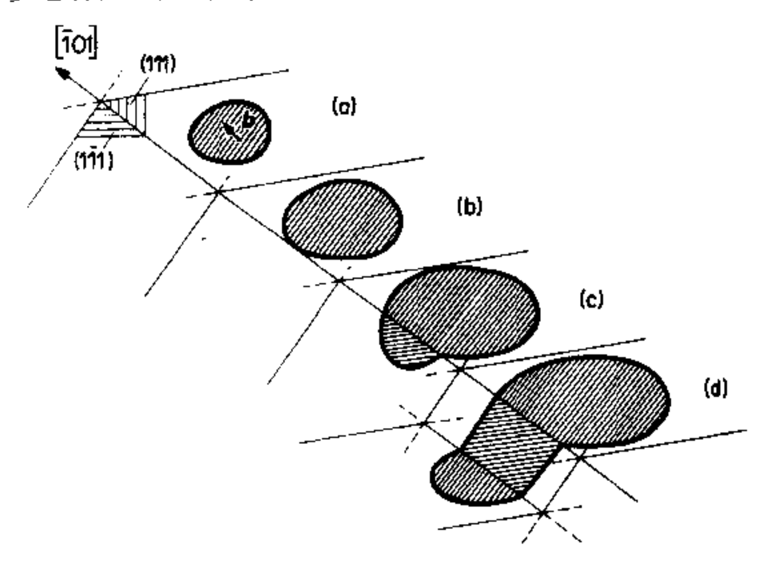


图7-15　面心立方金属中的交滑移。伯格斯矢量平行于(111)面与$(1\bar{1}1)$面的交线方向$[\bar{1}01]$(Hull和Bacon，1984)

提供了一种位错绕过其滑动面上的障碍物的重要的机制。交滑移也是那些并非只有一种类型滑移面可滑动的材料中引起波浪状滑移线的原因。

· p. 426 ·

7.2.4 Peierls 势垒

核心区域的原子错排导致位错核心具有能量和阻碍位错运动。在对点阵阻力的最初估算(Peierls,1940;Nabarro,1947)中,假设原子面 A 和 B 间(图 7-7)以简单的正弦力互相作用,并且在平衡时,在 A 和 B 上产生的错排力被来自上下两块半晶体的弹性应力所抵消。这个条件提供了 Δu 的一个解析解,从中发现,对于刃位错 w 为 $a/(1-\nu)$ 而对螺位错则为 a,其中 a 是面间距,ν 是泊松比;因而核心是"窄"的。通过联合由 Δu 和正弦力算出的错排能和两块半晶体中储存的弹性能可以获得位错的能量(它在形式上与(7-28)式相似,只是把其中的 r_0 以 $w/3$ 近似替换)。当图 7-7 中的位错向右移动,例如移动到 PP′,则 A 和 B 面上的原子不再满足 Δu 的平衡分布,错排能升高。Peierls 和 Nabarro 计算了单位长度位错能量与位置间的函数关系,并发现它以周期 b 摆动,它的最大振幅(称为 Peierls 能)为

$$E_p = \frac{\mu b^2}{\pi(1-\nu)}\exp\left(\frac{-2\pi w}{b}\right) \tag{7-6}$$

周期性的能量函数的最大斜率就是使位错在晶体内运动的单位长度上的临界力。它除以 b 后得出 Peierls 应力

$$\tau_p = \frac{2\pi}{b^2}E_p = \frac{2\mu}{(1-\nu)}\exp\left(\frac{-2\pi w}{b}\right) \tag{7-7}$$

这个简单的模型成功地预测了 τ_p 的数量级比由 Frenkel(见 7.2.1 节)估算的理论剪切应力小。

尽管 Peierls 方法已经被用计算机模拟的更逼真的方法所替代,但它仍然普遍认为具有有效的定性特点。滑移通常发生于面间距最宽的面上,并且一个宽的平面状的核心将会产生较低的 τ_p 值。由于这个原因,刃型位错一般比螺型位错有更大的活动性。同时,Peierls 能有较强的各向异性,这样,位错将倾向处于沿最密排方向上,此时 τ_p 最大。但是,应当注意,E_p 和 τ_p 的大小对原子间作用力的性质非常敏感。对于面心立方和基面滑移的六方金属,位错发生了分解,τ_p 比较低($\leq 10^{-6}\sim 10^{-5}\mu$),但对于如硅和金刚石等共价晶体,$\tau_p$ 比较高($\sim 10^{-3}\mu$)。在这些晶体中,位错线经常沿⟨110⟩方向,或者平行于 1/2⟨110⟩伯格斯矢量或者与其成 60°夹角。在⟨111⟩螺位错没有平面形式 Peierls 模型的体心立方金属和在棱柱面滑移的六方金属中,它们处于上面两种极端情况之间。在 7.6 节中将进一步讨论了这些问题。

· p. 427 ·

对于主要平行于 z 方向(低位错线能量的方向)的位错,图 7-16 描述了位错线能量与其在滑移面上位置的函数关系。单位长度上的能量 E_0 因 Peierls 能而以振幅为 E_p(通常 $<E_0$)周期为 a 呈周期变化,而 a 是 x 方向上点阵的重复距离。如果位错不能全部躺在同一个能量极小值的位置,它就会出现弯结,在该处位错从一个极小值位置延伸到相邻的极小值位置。弯结的外形和长度 m 取决于 E_p 值,一方面位错力图尽可能多地躺在 Peierls 能

极小值的线处，致使 $m=0$；另一方面位错也希望尽可能地缩短长度来降低能量，得出 $m>>a$ 的直线，弯结的外形和长度是这两方面的趋势取得平衡的结果。因此 E_p 值高会使 m 值低，反之则相反。弯结沿位错线横向运动使位错线从一个能量极小值处移到相邻的另一个极小值处，横向运动所需的 RSS 小于 τ_p，即小于一根长直位错线刚性地越过能量峰值 E_p 所需的应力。这样，在低的外加应力下，已有的弯结会横向移动，一直到位错段端部的结点为止。所产生的塑性应变(屈服前的微塑性)是很小的，结果留下躺在能量极小值处的长段位错。因此，在 OK 时，至少需要 τ_p 的应力才能发生更进一步(宏观尺度)的塑性流变。然而随着温度升高，热能引起的原子振动使得一部分位错线的核心从一个极小值处拱起到邻近的极小值处(图 7-16)的概率增大，并因此而降低流变应力。这个双弯结形核

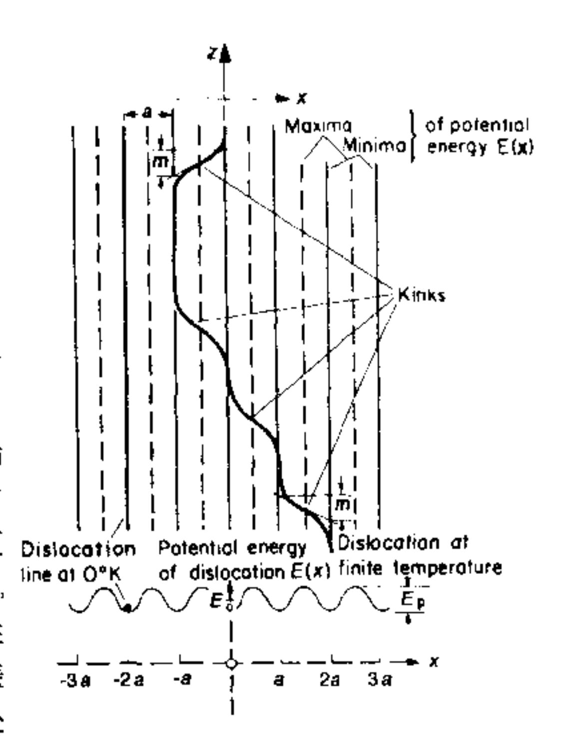


图 7-16　因 Peierls 能 E_p 所得的位错线势能面示意说明(Seeger 等，1957)

的过程增加了位错线的长度与能量。这两个弯结是反号的，它们因而会相互吸引并对消。结果，除非拱起的长度足够大，否则，在外加应力下双弯结是不稳定的，稳定长度的典型值约为 $20b$ 并且 $>>m$。因此，双弯结形核具有激活能，它是 E_p 的函数。

• p. 428 •

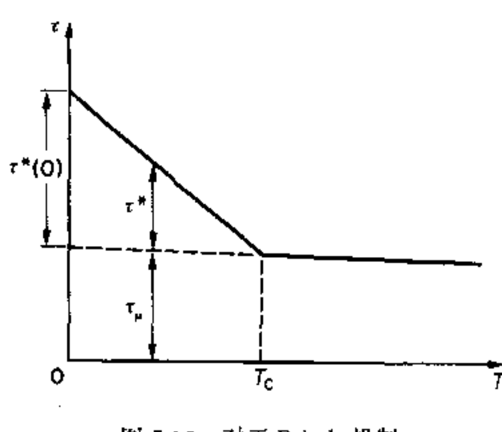


图 7-17　对于 Peierls 机制流变应力随温度的变化

图 7-17 示意说明了温度对于维持塑性流变对所需的外加应力的影响。在给定应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 下，随着温度 T 升高直到到 T_C 之前，因为热激活变得越来越重要，流变应力下降，τ 由一个热分量 τ^* 加一个几乎和温度无关的非热分量 τ_μ 组成。在给定温度下的应力和应变速率间的关系如下式所示(Hull 和 Bacon，1984)：

$$\dot{\varepsilon}=\rho_m A\exp(-\Delta G^*/k_B T) \qquad (7\text{-}8)$$

式中，ρ_m 是可动位错密度，$A=ba\omega$，ω 是位错的振动频率(≤原子振动频率)。$\dot{\varepsilon}$ 与应力间的关系来源于激活吉布斯自由能 ΔG^* 与应力间的关系，ΔG^* 由如下经验公式给出(Kocks 等，1975)：

$$\Delta G^*=\Delta F\left\{1-\left[\frac{\tau^*(T)}{\tau^*(0)}\right]^p\right\}^q \qquad (7\text{-}9)$$

式中，$\tau^*=\tau-\tau_\mu$(τ^* 主要取决于 T，其次也取决于 $\dot{\varepsilon}$)，$0\leq p\leq 1$ 和 $1\leq q\leq 2$。这通常导致 τ^* 和 T 之间是曲线而不是直线关系。对于双弯结形核，ΔG^* 中的常数 p 和 q 分别接近于 3/4

和 4/3(Frost 和 Ashby,1982),并且 ΔF 是形成两个完全分离的弯结的能量。它包含了弹性和核心两者的贡献,以一种非简单的方式随 E_p 增加而增加。对硅、锗以及 b.c.c. 过渡族金属的〈111〉螺位错,它是 $0.1\mu b^3$($\approx$1-2eV)数量级,但对于 f.c.c. 金属它小于 $0.05\mu b^3$($\leq$0.2eV)。因此,在后一种情况,只有在非常低的温度时晶格阻力对流变应力的影响才会明显。

7.2.5 位错的速度

位错通过滑动而移动,滑动速度取决于外加切应力、晶体纯度、温度和位错类型。Johnston 和 Gilman(1959)提出一种测量位错速度的直接方法,这种方法是使用侵蚀坑来显示氟化锂不同变形阶段的位错位置。位错速度 v 由一次应力脉冲前后的位错的位置来决定。这种方法和其它一些方法已应用到许多材料上(Vreeland,1968)。图 7-18 给出了几种材料的速度范围与外加 RSS 的函数关系。可以看出,在很高和很低应力下,v 与 τ 接近线性关系,而在两者之间则与 τ 有强烈的依赖关系。对于给定材料,τ 的范围取决于 CRSS,而且当 CRSS 较大时,可能观察不到高速阶段。对于给定条件下控制 v 的机制(例如,见 Mason(1968)和 Hirth 和 Lothe(1982))以及晶格声子、传导电子,尤其是 Peierls 势垒的影响已有许多实验和理论的研究。而且,已经知道,在与横波声速 C_t 相当的高速下,v 受冲击波辐射所限制。Eshelby(1949)指出当 $v\leq 0.5C_t$ 时,这种效应可以忽略,但超过这个范围,位错会以超音速运动。

• p. 429 •

在 Peierls 能垒较小的纯金属(见 7.2.4 节)中,在高于 CRSS 的应力下,位错运动相对自由,在 $10^{-3}\leq v/C_t\leq 0.5$ 范围内,其速度由粘滞阻尼决定

$$\tau = Bv/b \tag{7-10}$$

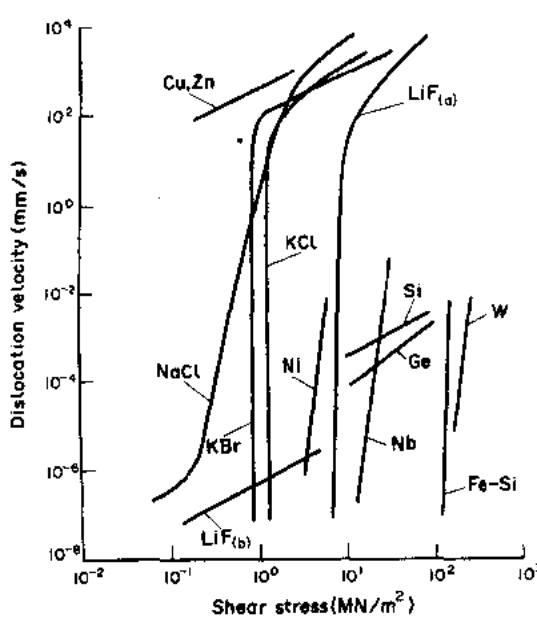


图 7-18 位错速度与外加切应力间的关系。除了 Ge(在 450℃)和 Si(在 850℃)外,所有资料都是在 20℃下获得(Haasen,1978)

式中,B 是粘滞拖曳系数。B 的两个主要贡献来自声子和电子散射(Leibfried,1950;Alshits 和 Indenbom,1975;Kaganov 等,1974)。后者近似与温度 T 无关,且在 $T\leq 0.1\Theta_D$(Θ_D 是德拜温度)时是比较大的一项。然而,在这个温度以上,声子散射随 T 近似地线性增加而且完全占了主要地位,故位错速度随温度降低而增加。

在图 7-18 中,主要给出的是 $v/C_t<10^{-3}$ 的位错速度,此时它们对应力非常敏感,即正 v 比于 τ^m,曲线的斜率 m 值可达 20 到 50。在这个速度范围之上,m 的减小表明这是粘滞阻尼变得重要的区域(对于 LiF,这个区域 $v\geq$4mm·s^{-1})。在更低区域内的机制特别依赖于材料的本质,即 Peierls 势垒的高度和弯结形核与移动的能量(见 7.2.4 节);纯度和微观结构也很重要(Seeger 和 En-

gelke, 1968; Nowick 和 Berry, 1972; de Batiste, 1972)。在陶瓷和半导体中，对这些效应的更详细讨论也可在本丛书第 11 卷第 7 章和第 4 卷第 6 章中找到。

7.2.6 攀移

在扩散困难的条件下，位错运动几乎完全限制在滑动上，但在较高温度下或在有过饱和的可动点缺陷存在时，位错可以通过攀移而移出其滑移面。考虑图 7-1 中的刃位错，如果多余半原子面底部的那列原子被移走，位错线就从其原来滑移面向上移动了一个原子间距，这称作正攀移。类似地，如果在多余半原子面的下面外加一列原子，位错线就向下移动一个原子间距，这是负攀移。正攀移既可以通过空位扩散至核心也可以通过核心处自间隙原子的形成和扩散走而产生。相反地，负攀移可以通过吸收自间隙原子或放出空位而进行。更一般地，如果一小段位错线 dl 进行了一小段位移 ds(图 7-19)，因为面积元 $dl \times ds$ 的两侧相对位移了 $\boldsymbol{b}$，所以局部体积变化为

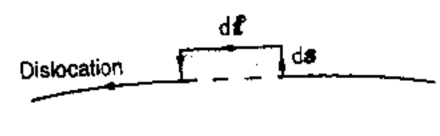


图 7-19 一段位错线 dl 位移了 ds

• p. 430 •

$$dV = \boldsymbol{b} \cdot (dl \times ds) = (\boldsymbol{b} \times dl) \cdot ds \qquad (7\text{-}11)$$

这个位错微元的滑移面定义为垂直于 $\boldsymbol{b} \times dl$ 的面，于是当 ds 垂直于 $\boldsymbol{b} \times dl$ 或者 $\boldsymbol{b} \times dl = 0$ (即这段微元是纯螺型)时，dV 为零。这就是 7.2.2 节中所讨论的滑动的条件。在其它情况下，体积不守恒($dV \neq 0$)，这运动是攀移，攀移所需的点缺陷数量为 dV/Ω，其中 Ω 是每个原子的体积。攀移所涉及的物质输运是自扩散产生的，所以攀移需要热激活。大多数平衡态的晶体中，空位是主要的内禀点缺陷，所以攀移过程往往包括空位扩散。

从统计看，一整列原子同时地移去或加入是不可能的，实际上点缺陷是单个地参与的。图 7-20 说明这种效应，图中显示一小段位错线的攀移同时生成了两个割阶。攀移过程通过割阶的形核与运动而进行下去。相反，割阶是点缺陷的源和阱。

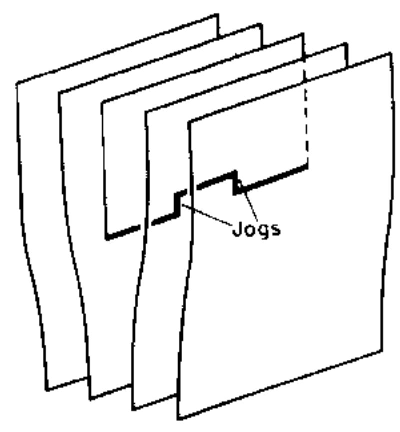


图 7-20 刃位错上的割阶

割阶是位错线上的台阶，它与弯结(见 7.2.4 节)不同，弯结使位错线在相同的滑移面上移动位置，而攀移将位错线从一个原子滑移面移到另一个滑移面上。图 7-21 说明了弯结和割阶的区别。割阶和弯结具有与它们所在的位错线同样的伯格斯矢量，因此，弯结具有和位错线相同的滑移面，并且它不阻碍位错线滑动(实际上，它可以帮助滑动[见(7.2.4 节)]。类似地，刃位错上的割阶[图 7-21(c)]并不影响滑动。然而，螺位错上的割阶[图 7-21(d)]是刃型的，它只能沿位错线滑动；如果它的运动方向与伯格斯矢量成直角时则需要攀移。这就阻碍了螺位错的滑动，并且在滑移时会导致点缺陷的产生(见 7.5.1 节)。

我们这里所讲的割阶具有一个原子面间距的高度，由于增加了位错线长度使割阶的形成能 E_j 约为 1eV(见 7.3.2 节)。在塑性变形时由于位错的交截而大量产生割阶(见 7.5.1节)，甚至在退火很充分的晶体中也存在割阶，每单位长度位错上热割阶的热力学平

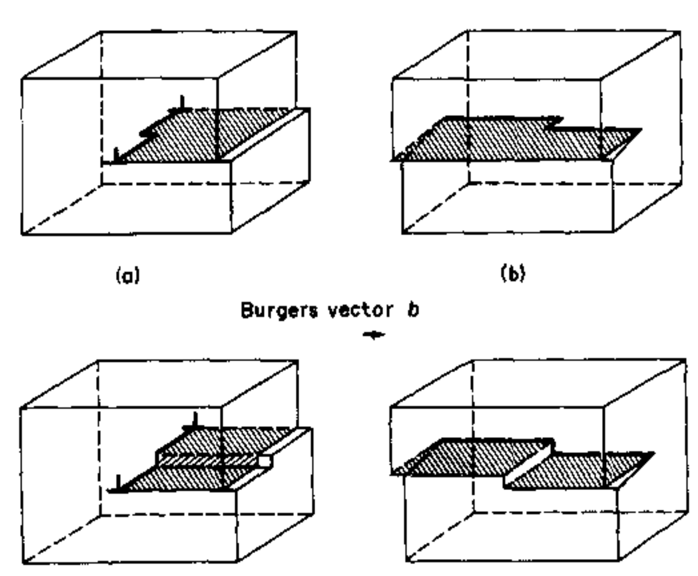


图 7-21 (a、b)刃位错和螺位错上的弯结,(c、d)刃位错和螺位错上的割阶。影线部分表示滑移面(Hull 和 Bacon,1984)

衡数目由下式给出

$$n_j = n_0\exp(-E_j/k_BT) \tag{7-12}$$

• p. 431 •

式中 n_0 是每单位长度位错上的原子位置。通过割阶形成和迁移而进行的位错攀移与通过表面台阶输运而产生的晶体生长相类似。有两种可能的机制。其一是已存在的单割阶通过空位的放出和吸收而沿位错线运动。这过程不涉及位错长度的改变,割阶扩散的激活能为$(E_f+E_m)=E_d$,其中 E_f 和 E_m 分别是空位的形成和迁移能,E_d 是自扩散的激活能。另一是在一根直位错线上热割阶形核,割阶迁移能为(E_d+E_j)。在大多数情况下,第一种过程起主要作用。在某些情况下,宏观测量的有效激活能可以小于 E_d 的一半,这因为靠近位错线的原子位置上晶体自身已被扭曲,所以此处 E_d 较小。沿位错线发生的物质输运过程称作管道扩散,虽然在热平衡时割阶扩散以与正比于 $\exp(-E_j/k_BT)$的速率发生,位错攀移的实际速率同时也取决于作用于其上的力,这些力将在 7.3.3 节中讨论。

纯螺位错没有多余半原子面,原则上不会攀移,即在(7-11)式中 $dV=0$。然而,很小的刃型分量或螺位错上的一个割阶将会提供开始攀移的位置。螺旋的位错线的产生就是一个很好的例子。(详见 Amelinckx 等 1957;Hirth 和 Lothe,1982;Hull 和 Bacon,1984。)

由于上面讨论的 $dV=0$ 和 $dV\neq0$ 的条件,有时滑动和攀移也称为保守和非保守运动。然而,如果位错线的一部分攀移导致另一部分发生 dV 大小相等而符号相反的攀移,则也可能发生保守攀移。这个过程可以通过管道扩散,此时没有净点缺陷流进入或流出位错线。例如,在位错环运动的情况中就观察到这种过程(Kroupa 和 Price,1961)。

• p. 432 •

7.2.7 位错运动引起的塑性应变

如在 7.2.1 节中所指出的,位错的运动通常是由外加载荷引起的,结果会产生塑性应变。这是以胡克定律(7.3.1 节)而与外应力简单联系起来的弹性应变之外的应变。塑性应变与外加应力间的关系更加复杂,它取决于诸如温度、外加应变速率、特别是材料微观结构等因素。但是,有一个塑性应变与位错密度(如 7.1.3 节中所定义)间的简单关系。它是以在位错运动时跨过运动面相邻位置上的两原子间相对位移一个伯格斯矢量 **b** 这一事实为基础的。

首先推导塑性应变与滑移的关系。考虑一体积为 hld 的晶体,为简化起见,它仅含直刃位错(图 7-22a)。在足够高的外加 RSS 下,位错将滑动,正位错向右、负位错向左滑动,

如图所示。试样的顶面将会如图 7-22(b)表示的那样相对于底面塑性位移 D。如果一根位错完全穿过滑移面通过距离 d,则对 D 贡献为 b。由于 b 比 d 和 h 小得多,则走过距离 x_i

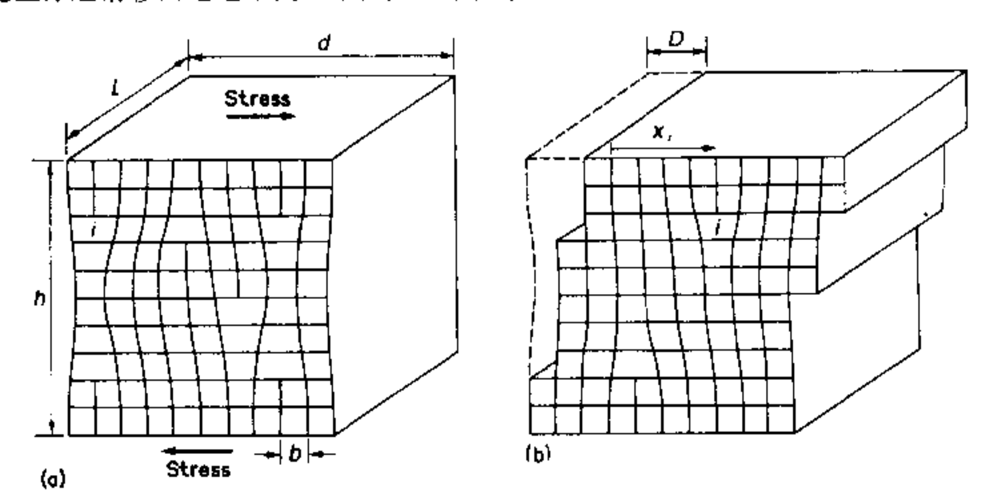


图 7-22 承受 RSS 的晶体中刃位错的滑动。显示了位错 i 移动了 x_i 的距离(Hull 和 Bacon,1984)

的 i 位错的贡献应是(x_i/d)乘 b。这样,如果运动位错的数目是 N,则总位移是

$$D = \frac{b}{d}\sum_{i=1}^{N} x_i \tag{7-13}$$

宏观塑性切应变 ε_p 由 D/h 给出。(7-13)式的加和项可以简化写成 $N\bar{x}$。其中 $\bar{x}$ 是一根位错移动的平均距离。由于可动位错密度 ρ_m 是(Nl/hld),我们可得出塑性切应变的一个等式

$$\varepsilon_p = b\rho_m\bar{x} \tag{7-14}$$

于是应变速率为

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon_p}{dt} = b\rho_m\bar{v} \tag{7-15}$$

• p. 433 •

式中,$\bar{v}$ 是平均位错速度。同样关系对螺型和混型位错亦成立。由于位错扫过滑移面的平均面积 A 等于 $l\bar{x}$,(7-14)式的另一形式为 $\varepsilon = bnA$,此处 n 是单位体积内的位错线数。应该强调指出,上面各式中出现的 ρ_m 是可动位错密度,因为不运动的位错对塑性应变无贡献。

在外加拉伸载荷下的攀移示意地表示于图 7-23 中。当一刃位错攀移时,在位错线运动过的面上一个厚度为 b 的多余面插入或移出晶体。如同对滑移的分析,如果位错运动通过距离 x_i,它将为外表面的塑性位移 H 贡献 $b(x_i/d)$。于是显而易见总塑性拉伸应变(H/h)平行于伯格斯矢量,它的应变速率分别由(7-14)和(7-15)式给出。对于混型位错,同样的关系也成立,但此时 b 应是伯格斯矢量的刃型分量的大小。

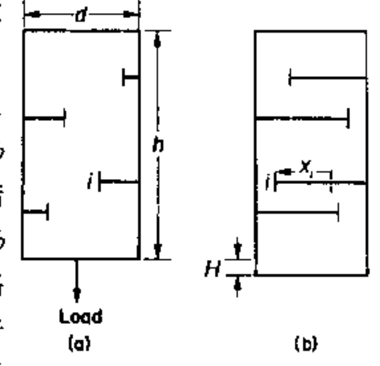


图 7-23 拉伸载荷下刃位错(以多余半平面表示)的攀移

7.3 弹性介质中的位错

7.3.1 弹性理论基础

含有位错的晶体中的原子位移离开它们的完整晶格位置，因而位错是晶体中的内应力源。例如，在图7-1的刃位错滑移面上方区域容纳了多余半原子面，因而受到压缩；下方区域受到拉伸。应力与应变的范围比原子间距大得多，但在晶体整体内则是足够小，因此可用传统弹性理论求解它们。这方法仅在位错核心区域内才不适用。虽然大多数晶态固体是弹性各向异性的，即在不同晶体学方向上弹性性质不同，但用各向同性弹性理论却简单得多。如在7.3.7节中讨论的那样，这在大多数场合下仍然获得良好的近似。根据弹性场的知识，可以获知位错能量以及它与其它缺陷间的交互作用。位错的弹性场不受施加的外应力源的影响：作用在体积元上的总应力是内外应力的叠加。

Volterra(1907)、Love(1927)、Burgers(1939)以及其他人对位错产生的弹性畸变的早期数学处理在de Wit(1960)、Hirth和Lothe(1982)、Nabarro(1952,1967)、Mara(1982)和Teodosiu(1982)的文章中做了全面的综述，Cottrell(1953)，Weertman和Weertman(1964)及Hull和Bacon(1984)给出了更基本的分析。这里，我们仅简单定义在后续章节中出现的基本理论所必须的术语。

· p. 434 ·

无应变状态下一点从其位置处的位移由矢量$\boldsymbol{u}=[u_x,u_y,u_z]$表示，其中每个分量一般都是位置$(x,y,z)$的函数。在线弹性体中，应变张量的九个分量$e_{ij}(i,j=x,y$或$z)$可由$\boldsymbol{u}$的各分量的一阶导数求得，如

$$e_{xx}=\frac{\partial u_x}{\partial x},$$

$$e_{xy}=e_{yx}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_x}{\partial y}+\frac{\partial u_y}{\partial x}\right)\text{，等} \quad (7\text{-}16)$$

$i=j$的三个正分量是拉伸和压缩形变的度量，而$i\neq j$的六个分量定义切应变。

线弹性体中应力和应变的关系是胡克定律，在此定律中每个应力分量与每个应变成线性比例关系。对各向同性固体，仅需要两个比例常数：

$$\sigma_{xx}=2\mu e_{xx}+\lambda(e_{xx}+e_{yy}+e_{zz})\text{，等}$$

$$\sigma_{xy}=2\mu e_{xy},\sigma_{yz}=2\mu e_{yz},\sigma_{zx}=2\mu e_{zx}\text{，等} \quad (7\text{-}17)$$

λ和μ是拉梅常数，但μ作为切变模量更广为人知。其它弹性常数也常使用，最有用的是杨氏模量E和泊松比ν。在纵向的单轴载荷下，E是纵向应力和纵向应变的比，而ν是横向应变与纵向应变比的负值。由于在胡克定律中仅需要两个材料参数，这些常数间有相互联系。如

$$E=2\mu(1+\nu)\text{，和 }\nu=\lambda/2(\lambda+\mu) \quad (7\text{-}18)$$

金属和陶瓷固体的E和ν的典型值各处于40—600GPa和0.2—0.45范围内。

一个弹性体的内能随应变增加而增加。单位体积的应变能是每个应力分量和应变分量乘积加和的一半。这样，体积元dV的弹性应变能是

$$dE_{el}=\frac{1}{2}\mathrm{d}V\sum_{i=x,y,z}\ \sum_{j=x,y,z}\sigma_{ij}e_{ij} \quad (7\text{-}19)$$

7.3.2 直位错的弹性场和能量

一根无限长直位错的弹性畸变比将在 7.3.7 节中讨论的弯曲的及多边形的位错容易分析得多。幸运的是，由这种简单几何形状所得的结果可以获得许多深入的了解。首先考虑图 7-2 所示的螺位错。图 7-24(a)中的弹性圆柱体沿径向切出 LMNO 面，使切面两边在 z 方向上相对刚性位移，这就产生了一个与螺位错类似的畸变。这畸变是一种反平面应变，通过直接观察可以看出位移是

$$u_x = u_y = 0,\ u_z = \frac{b\theta}{2\pi} \tag{7-20}$$

非零的应变也容易得出(Hull 和 Bacon，1984)

$$e_{xz} = e_{zx} = -\frac{b}{4\pi}\frac{\sin\theta}{r}$$

$$e_{yz} = e_{zy} = \frac{b}{4\pi}\frac{\cos\theta}{r} \tag{7-21}$$

用(7-17)式即可求出应力。这些剪切分量在柱面极坐标下可得最简形式：

$$\sigma_{\theta z} = \sigma_{z\theta} = \frac{\mu b}{2\pi r} \tag{7-22}$$

• p. 435 •

这样，弹性畸变是纯剪切型的，因为切面 LMNO 可以在任一径向面上作出，所以弹性畸变表现出完全轴对称性。对于反号位错，即一根左螺位错，所有的场的分量均反号。

应力和应变与 $1/r$ 成正比，且当 $r\rightarrow0$ 时趋于无限大，因此，把图 7-24 的圆柱体画为具有半径 r_0 的空心圆柱。r_0 是弹性模型中的核心半径(见 7.1.4 节)。因为在晶体中接近位错中心处弹性理论将不再有效，必须使用非线性的原子模型。从(7-22)式中可以看出，当 $r\approx b$ 时应力达到了理论极限(见 7.2.1 节)并且应变超过约 10%，因而比较合理的 r_0 取值范围在 b 到 $4b$ 之间，即绝大多数场合 $r_0\leq1\text{nm}$。

刃位错的弹性场比螺位错的复杂，因为它是一种平面应变。参看图 7-24(b)，它通过

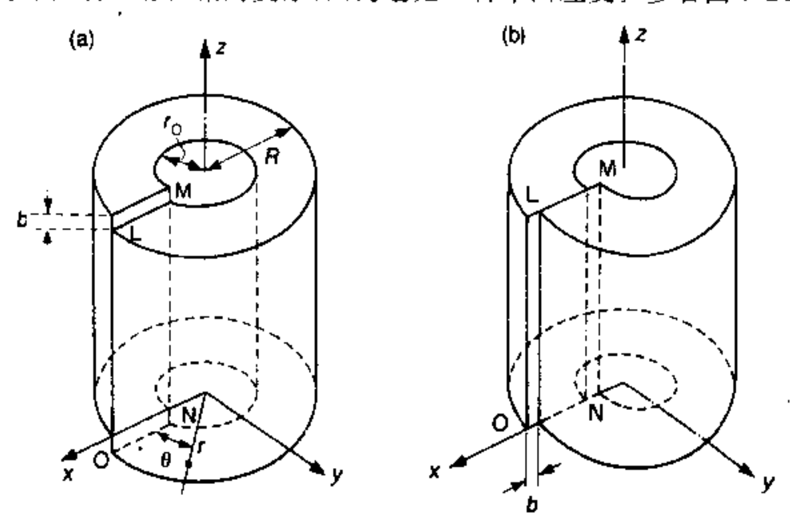


图 7-24 圆柱体沿中心轴制作。(a)一个螺位错和(b)一个刃位错后的弹性畸变(Hull 和 Bacon，1984)

使切面 LMNO 的两侧表面在 x 方向上相对刚性位移 b 而制造出来的(如图 7-11),x 方向与沿 z 轴的位错线垂直。在 z 轴方向的位移和应变是零,非零的应力是(Nabarro,1967)

$$\sigma_{xx} = Dy\frac{(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$\sigma_{yy} = Dy\frac{(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = Dx\frac{(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \tag{7-23}$$

$$\sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$$

这里

$$D = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)}$$

因此应力场既有正应力分量也有剪切分量。作用在一个体积元上的水静压力为

$$p = -\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) = -\frac{2}{3}(1+\nu)D\frac{y}{(x^2 - y^2)} \tag{7-24}$$

• p. 436 •

这如同图 7-1 和图 7-11 中所显示的畸变所定性表示的那样,在滑移面之上它是压缩的而在滑移面之下是拉伸的。如同螺位错的情况,反号刃位错的分量符号相反,其弹性解也是和位错线距离成反比,当 x 和 y 趋于零时也发散。它仅在半径 r_0 核心外才有效。

各向同性弹性体中,刃位错和螺位错的应力场互不影响,把刃型分量和螺型分量的应力场叠加起来,就可以得到混型位错(图 7-4)的应力场公式。

与位错引起畸变相关的应变能包含两部分

$$E = E_{\text{core}} + E_{\text{el}} \tag{7-25}$$

E_{el}为弹性部分,它储存在位错核心以外,可以由对每一体积微元的能量积分求得。对于螺位错这种计算是简单的,根据其对称性选用的体积微元是半径为 r 及厚度为 dr 的圆柱壳层。由(7-19)式得图 7-24(a)圆柱中单位长度位错弹性能为

$$E_{\text{el}}(\text{screw}) = \frac{\mu b^2}{4\pi}\int_{r_0}^{R}\frac{\mathrm{d}r}{r} = \frac{\mu b^2}{4\pi}\ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \tag{7-26}$$

这种基于(7-19)式体积分的分析方法对分析具有低对称性应力场的位错则相当复杂。根据高斯定理(例如 de Wit,1960),应力与应变乘积的体积分可以转化成应力与位移乘积的面积分,积分域面是包围被积体积的边界面,见 7.3.7 节的讨论。按简单的物理意义可得更容易的处理方法,这就是把 E_{el}看作是使 LMNO 割面位移 b 时反抗内应力所做的功。对于 LMNO 割面上的 $\mathrm{d}A$ 面积微元,所做的功为[见图 7-24(a)和(b)]

$$\mathrm{d}E_{\text{el}}(\text{screw}) = \frac{1}{2}\sigma_{zy}b\,\mathrm{d}A$$

$$d\mathrm{E}_{\text{el}}(\text{edge}) = \frac{1}{2}\sigma_{xy}b\,\mathrm{d}A \tag{7-27}$$

式中的应力为 y=0 面上的应力。因为在位移过程中应力逐渐由零增至由(7-22)和(7-23)式给出的终值,所以式中引入 1/2 因子。面积微元是一平行于 z 轴宽为 dx 的条带,所以单位长度位错线的总应变能为

$$E_{\text{el}}(\text{screw}) = \frac{\mu b^2}{4\pi}\int_{r_0}^{R}\frac{\mathrm{d}x}{x} = \frac{\mu b^2}{4\pi}\ln\left(\frac{R}{r_0}\right)$$

$$E_{el}(\text{edge}) = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)}\int_{r_0}^{R}\frac{dx}{x} = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)}\ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \tag{7-28}$$

对于螺位错的计算结果和(7-26)式是一样的。严格说来,(7-28)式忽略了克服圆柱体在$r=r_0$处表面张力作功的贡献(Bullough 和 Foreman,1964;Hirth 和 Lothe,1982),由于这部分贡献很小,在多数情况下可以忽略不计。

我们注意到E_{el}(edge)比E_{el}(screw)大,相差一个$1/(1-\nu)$也即约1.5的因子,E_{el}(mixed)介于其间。按照各向同性弹性理论,混型位错的弹性能是把(7-28)式中的两个能量相加,但是这时把其中的b分别以$b\cos\alpha$和$b\sin\alpha$代替。如果我们把对数项前的因子以K表示,则

$$K = \frac{\mu b^2(1-\nu\cos^2\alpha)}{4\pi(1-\nu)} \tag{7-29}$$

在含有许多位错的晶体中,位错倾向形成某种组态,使迭加的长程弹性应力场互相抵消,每根位错的能量也因此而降低了。适当的R值约为随机排列的位错间距的一半。

• p. 437 •

在原子尺度的计算机模型出现之前,对(7-25)式的E_{core}早期估计指出,它约为直线位错总能量的10%—25%(Cottrell,1953)。把这一点考虑进去,我们可以用(7-28)式把单位长度位错线的总能量改写为

$$E = K\ln\left(\frac{R}{\lambda b}\right) \tag{7-30}$$

式中,K是对数项前面的能量因子,见(7-29)式。参数λ的选择是使得可以用b来代替r_0,现在的E包括了核心能量E_{core}。

用计算实际的原子间势能的方法对一系列材料计算求得$\lambda\approx1/4$(Hirth 和 Lothe,1982;Gao 和 bacon,1992),这对上面指出的E_{core}的贡献的大小给出坚实的支持。(需注意的是$\lambda=1/4$仅适用于求总能量的(7-30)式。并不意味着在上一节定义的非线性中心区域r_0仅为$b/4$)。

从上面的公式我们可以看出,相对而言,单位长度位错的能量与位错类型、R和r_0的值关系不大。将材料实际的R和r_0值代入,则所有的能量公式都可近似写成

$$E = k\mu b^2 \tag{7-31}$$

式中,$k\approx0.5\sim1.0$。这使得判断由两根位错反应合成一根位错时能量上是否可行的所谓Frank 判据(Frank,1949)更为简单和直观。考虑图7-25中由伯格斯回路(第7.1.3节)得出的伯格斯矢量为$\boldsymbol{b}_1$和$\boldsymbol{b}_2$的两根位错,使它们合成一根如图所示的伯格斯矢量为$\boldsymbol{b}_3$的位错。由(7-31)式可知,单位长度位错的能量分别正比于b_1^2、b_2^2和b_3^2。因此,若$(b_1^2+b_2^2)>b_3^2$,合成反应是有利的,因为反应使能量降低。若$(b_1^2-b_2^2)<b_3^2$,合成反应是不利的,伯格斯矢量为$\boldsymbol{b}_3$的位错会分解成前面的两个位错。若$(b_1^2+b_2^2)=b_3^2$,则

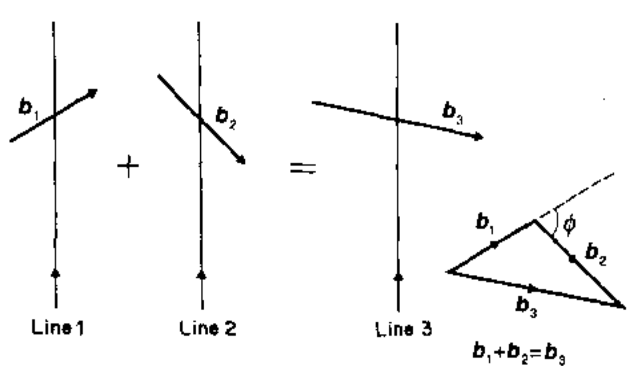


图7-25 两个位错反应形成第三个位错

无能量变化。这三个条件分别与图 7-25 中的 ϕ 角为 $\pi/2<\phi<\pi$，$0<\phi<\pi/2$ 和 $\phi=\pi/2$ 相对应。在上述讨论中，我们假定不涉及位错间附加的交互作用能，也就是说反应前后参与反应的位错相隔很远，交互作用能很小（见 7.3.4 节）。若情况不是这样，则上述条件仍可用来判断反应是否有利，但能量变化比上面指出的小。Frank 判据可用来判断 7.6 节中各种位错反应是否会发生。

• p. 438 •

7.3.3 位错受力

当外应力加到晶体上时，位错会响应，好象它受到一种滑移和攀移的机械力。其实并没有真正的力作用在位错线附近的原子上，而只有描述伴随位错运动的能量变化的虚力。这种作用在位错线上的机械力也可以由晶体中的内应力源引起，诸如其它的位错，点缺陷，甚至位错自身作用力（自力）等。此外，还可能有化学力，和机械力相似，它是描述位错对热力学变化的响应的方便方法。

我们首先考虑机械力（Peacher 和 Koehler，1950）。一段 d$\boldsymbol{l}$ 长的位错作微位移 d$\boldsymbol{s}$，如图 7-19 所示。当这一移动发生时，影线区两侧相邻位置的原子将彼此相对位移 $\boldsymbol{b}$。对于滑移（(7-11)式中 $dV=0$），外加应力是 RSSτ，d$\boldsymbol{l}$ 长的位错在滑移时引起的晶体表面平均切位移是 $b(\mathrm{d}l\mathrm{d}s/A)$，其中 A 是滑移面的面积。作用在这个面上的外力是 $A\tau$，因此这一微滑移所做的功为

$$\mathrm{d}W=A\tau\left(\frac{\mathrm{d}s\mathrm{d}l}{A}\right)b \tag{7-32}$$

对于攀移（(7-11)式中的 $dV\neq 0$），有关的外加应力是应力正分量 σ_n，其方向垂直于影线面。dl 长的位错攀移时引起晶体表面的法向位移同样是 $b(\mathrm{d}l\mathrm{d}s/A)$，做的功也可由(7-32)式给出，但需把式中 τ 换成 σ_n。在上述两种情况下，作用在 dl 位错线上的虚力是 $F=\mathrm{d}W/\mathrm{d}s$，因此单位长度位错受到的滑移力和攀移力分别为

$$F_g=\tau b,\quad F_c=\sigma_n b \tag{7-33}$$

不论位错线的方向如何，这个力 F 在沿位错线长的任何一点都垂直于位错线。力的正向可简单地如在 7.2.2 节那样按实际情况得出。

Peach-Koehler 推导力的公式时把切应力和正应力分别来讨论。对位错线方向 $\boldsymbol{l}$，伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}$ 以及应力张量为 $\boldsymbol{\sigma}$ 的任何组合都适用的更一般的表达式是

$$F_j=-\sum_{i=x}^{z}\sum_{k=x}^{z}\sum_{m=x}^{z}\varepsilon_{ijk}\sigma_{mi}b_m l_k \tag{7-34}$$

式中，$j=x,y$ 或 z，ε_{ijk}是置换张量，它的数值为

$\varepsilon_{ijk}=+1$　　若 ijk 是 xyz 的偶置换

$\quad=-1$　若 ijk 是 xyz 的奇置换

$\quad=0$　若任两个下标相同

若 $\boldsymbol{b}$ 是按 FS/RH 约定（见 7.1.3 节）确定的，(7-34)式可给出力矢量的三个分量[F_x，F_y，F_z]的正确大小和方向。（在 7.3.7 节中，(7-66)式给出(7-34)式的另一种形式）。例如，图 7-24b 中沿 Z 轴走向的直位错，$\boldsymbol{l}=[0,0,1]$，由 FS/RH 约定得到 $\boldsymbol{b}=[b,0,0]$，则(7-34)式可简化为

$$F_i = -\sum_{i=x}^{z} \varepsilon_{ijz}\sigma_{xi}b \qquad (7\text{-}35)$$

这样

$$F_x = -\varepsilon_{yxz}\sigma_{xy}b = +\sigma_{xy}b \qquad (7\text{-}36a)$$

$$F_y = -\varepsilon_{xyz}\sigma_{xx}b = -\sigma_{xx}b \qquad (7\text{-}36b)$$

$$F_z = 0 \qquad (7\text{-}36c)$$

• p. 439 •

(7-36a)式和(7-36b)式是(7-33)式具有正确符号的矢量化形式,(7-36c)式简单地反映直位错线不受平行于它自身的力的作用。对如图 7-24a 所示的右螺位错,$\boldsymbol{l}=[0,0,1]$,由 FS/RH约定得出 $\boldsymbol{b}=[0,0,b]$,很容易看出它的两个非零的力分量为

$$F_x = +\sigma_{zy}b \qquad F_y = -\sigma_{zx}b \qquad (7\text{-}37)$$

因为直螺位错只能靠滑移运动(见 7.2.2 节),这两个力都是滑移分量。

当应力源是在晶体自身的内部时,上述的 Peach-Koehler 机械力也适用(见 7.3.4 节,位错间的交互作用)。然而当要求处理自身应力场作用于位错的力时则发生困难。这是由于在位错核中心处应力发散为±∞(见 7.3.2 节),使得自力的分析复杂化。有几种方法可以处理这个问题。最简单的是线张力近似法。这种处理把位错线看成一根有张力的弹性绳,产生张力的原因是,如上节论述的位错的弹性能正比于位错线的长度,增加长度使能量增加。线张力 Γ 的单位为每单位长度的能量。按在(7-31)式用的近似,线张力可以定义为每增加单位长度位错线所引起的能量的增加,因此线张力 $\Gamma=E$,见(7-31)式。

考虑图 7-26 的弯曲位错。线张力将会产生使位错线趋向变直的力,净力的方向垂直于位错线并指向曲率中心。只有存在反向外力时位错线才能保持弯曲的状态。对于滑动平衡,作用在单位长度位错上的力的大小为 τb[(7-33)式],为了维持曲率半径 R 所需的应力可用下面的方法确定。假定弧 dl 在曲率中心处所对的角 $d\theta \ll 1$,则 $d\theta = dl/R$。由

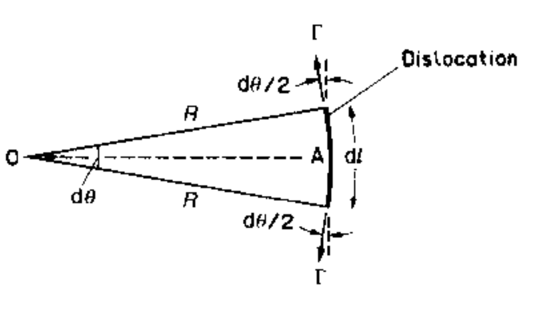


图 7-26 在线张力作用下的弯曲位错线段

RSS_τ产生作用在沿 OA 向外的力为 $\tau b dl$,而由在线元端部的线张力 Γ 产生的沿 AO 向内的力为 $2\Gamma\sin(d\theta/2)$,当 $d\theta$ 的值很小时,它等于 $\Gamma d\theta$。当这两个力平衡时这一弯曲形状处于平衡态,即

$$\tau = \frac{\Gamma}{bR} \qquad (7\text{-}38)$$

因 $\Gamma=E$,并把(7-31)式代入得

$$\tau = \frac{k\mu b}{R} \qquad (7\text{-}39)$$

(7-38)式给出了线张力近似条件下将直位错线弯成曲率半径为 R 的弯曲位错所需的切应力。(7-39)式是由 $\Gamma=E$(见(7-31)式)的假设得来的,它假设刃、螺、混型位错的单位长度的能量都相同。在线张力为常数的近似条件下,可以认为弯曲位错是一段圆弧,但严格来说,这仅在泊松比 ν 等于零时才成立,否则线张力将产生一个扭矩把位错线转至螺位错取向,因为螺位错单位长度的能量最低。混型位错线段的真实的线张力为(de Wit 和

Koehler,1959)

• p. 440 •

$$\Gamma = E(\alpha) + \frac{d^2E(\alpha)}{d\alpha^2} \tag{7-40}$$

式中,α 是位错线段方向与 $\boldsymbol{b}$ 的夹角,$E(\alpha)$由 7.3.2 节(7-28)和(7-29)式给出,结果得

$$\Gamma = \frac{\mu b^2(1 - 2\nu + 3\nu\cos^3\alpha)}{4\pi(1-\nu)}\ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \tag{7-41}$$

当 $\nu=1/3$ 时,螺位错的线张力 Γ 是刃位错的 4 倍,这样,位错线上任意一点的曲率半径仍可由(7-38)式确定,但位错线的整体形状将近似成椭圆状,它的主轴平行于伯格斯矢量,轴比近似为 $1/(1-\nu)$。然而,对于很多计算来说,(7-39)式已是足够好的近似式。

线张力模型计算出的力仅与位错线局部曲率有关,而与离那里较远的位错线的形状无关。这对 $R>>b$ 的诸如圆和椭圆等规则形状的位错是合理的有效处理,如果不是这样,或者位错的其余部分与讨论的位错段的距离比 R 还小时,这种处理是无效的。在这种情况,因为自力与其它力的平衡要求获得自力,而自力是由位错所有部分对它的贡献而获得的,在计算时要求逐一依次地定义自力并要避开在位错核心处的数学发散。Brown(1964)指出自力可由离位错中心$\pm r_0$ 两点的适当的应力分量的平均值获得。在他的定义中存在的不一致性被后来的精细分析去掉(Gavazza 和 Barnett,1976;Scattergood,1980;Kirchner,1981),并且自力方法被广泛用于计算各种不同问题的在应力下的位错线的平衡形状(见 Bacon 等人 1978 年的综述)。庆幸的是,自力的主项是线张力,因此除在前面提到的一些情况外,线张力模型提供了很好的描述。

位错攀移的机械力((7-33)和(7-36b)式)来源于阻碍或帮助攀移的垂直于位错多余半原子面的应力分量。这个应力可来自晶体外部和晶体内部,由于线张力力图减少多余半原子面的线长度,所以这个应力还会来自位错线本身。然而,位错攀移过程中必然涉及到点缺陷的产生或消失,因此除了这些机械力外,还必须把由于缺陷浓度变化而产生的化学力考虑进去。

由 7.2.6 节可知,dl 长的位错移动 ds 时的局部体积变化为$(\boldsymbol{b}\times d\boldsymbol{l})\cdot ds$。考虑作用在单位长度位错上的力 $\boldsymbol{F}$ 使 dl 长的正刃位错向上攀移 ds 距离,所做的功为 Fd/ds,吸收空位的数目为 $bdlds/\Omega$,其中 Ω 是单个原子的体积。因而空位形成能变化了 $F\Omega/b$,这样,在存在位错的情况下,在 T 温度下的空位平衡浓度减少为

$$c = \exp[-(E_f^V + F\Omega/b)/k_BT] = c_0\exp(-F\Omega/bk_BT) \tag{7-42}$$

• p. 441 •

式中,c_0 为无应力晶体中的平衡浓度。刃位错的负攀移涉及空位的放出($F<0$),化学势的符号改变,因此 $c>c_0$。这样,空位浓度偏离平衡浓度 c_0,在单位长度位错线上建立化学力

$$f = \frac{bk_BT}{\Omega}\ln(c/c_0) \tag{7-43}$$

直至 f 与 F 相平衡抵消。相反,在晶体中存在过饱和 c/c_0 空位,在化学力 f 作用下位错发生攀移直至化学力被外加应力或线张力抵消为止。后一种情况在 7.4.3 节中用来分析位错攀移源。以合理的 T 和 Ω 值代入(7-34)式中,很容易知道,即使不太大的过饱和空位就可以产生比外应力引起的大得多的力。

事实上,位错攀移速率取决于(a)作用在位错线上的机械力 F 和化学力 f 的大小和

方向，(b)割阶的迁移率(见 7.2.6 节)和(c)点缺陷在晶体点阵中移向或离开位错线的速率。

7.3.4 位错间的交互作用

当应力源是另一位错时，前一节讨论的 Peach-Koehler 力也是适用的。这很容易由在已经含第一根位错的晶体中引入第二根位错所作的附加功来导出的力来证明。推导的过程较为复杂(见 7.3.7 节)。但为了简单起见，考虑两根平行于 z 轴的直位错，为了表示方便设两位错都是刃位错，如图 7-27 所示。这个体系的总能量包括位错线 I 的自能，位错 II 的自能和 I 与 II 之间的弹性交互作用能 E_{int}。E_{int}是存在位错 I 的应力场下产生位错 II 时切割面位移所作的功。跨过切割面的位移 b_x，b_y，b_z 分别是位错 II 的伯格斯矢量的分量。设想切割面平行于 x 轴或 y 轴，单位长度位错 II 的 E_{int}的两个表达式是

$$E_{int} = \int_x^{\infty}(b_x\sigma_{xy} + b_y\sigma_{yy} + b_z\sigma_{zy})dx \qquad (7\text{-}44)$$

$$E_{int} = -\int_y^{\infty}(b_x\sigma_{xx} + b_y\sigma_{yx} + b_z\sigma_{zx})dy$$

图 7-27 两位错间的交互作用

式中，应力分量都为位错 I 的应力分量。对这些表达式简单地求导数得到作用在位错 II 上的交互作用力，即 $F_x = -\partial E_{int}/\partial x$ 和 $F_y = -\partial E_{int}/\partial y$

$$F_x = b_x\sigma_{xy} + b_y\sigma_{yy} + b_z\sigma_{zy}$$

$$F_y = -(b_x\sigma_{xx} + b_y\sigma_{yx} + b_z\sigma_{zx}) \qquad (7\text{-}45)$$

对于两个伯格斯矢量互相平行的平行刃位错，如图 7-27 所示，$b_y = b_z = 0$，$b_x = b$，所以作用在单位长度位错 II 上的力的分量为

$$F_x = \sigma_{xy}b \qquad F_y = -\sigma_{xx}b \qquad (7\text{-}46)$$

• p. 442 •

式中，σ_{xy}和 σ_{xx}是位错 I 在(x,y)处的应力。若位错 II 是负刃位错则力反号。作用在位错 I 上的力大小相等，方向相反。(7-46)式与(7-36)式中的滑移和攀移分量是相符的。

把(7-23)式代入得

$$F_x = \frac{\mu b^2}{2\pi(1-\nu)}\frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}$$

$$F_y = \frac{\mu b^2}{2\pi(1-\nu)}\frac{y(3x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2} \qquad (7\text{-}47)$$

因为图 7-27 中刃位错的滑移面垂直于 y 轴，没有攀移时，决定位错行为的非常重要的分量是 F_x。这样，若 $x>0$，同号位错当 $x<y$、异号位错当 $x>y$ 时，F_x 是负的(两位错吸引)；若 $x<0$，同号位错当 $x>-y$、异号位错当 $x<-y$ 时，F_x 是正的(两位错吸引)。F_x 与 x 间的关系描绘于图 7-28 中，其中 x 以 y 为单位表达。当 $x=0$，$\pm y$，$\pm\infty$时，$F_x=0$。但在这些位置中，对于同号位错，$x=0$，$\pm\infty$是稳定平衡位置；对异号位错，$x=\pm y$ 是稳定平衡位置。如前所述，一组同号刃位错当它们如图 7-29(a)那样垂直地一个在另一个上面排列时最稳定。这是小角度纯倾转晶界中的位错排列。另一方面，异号刃位错在平行的滑移面上

相互滑过，当去除外加应力后形成如图 7-29(b)所示的偶极子对。

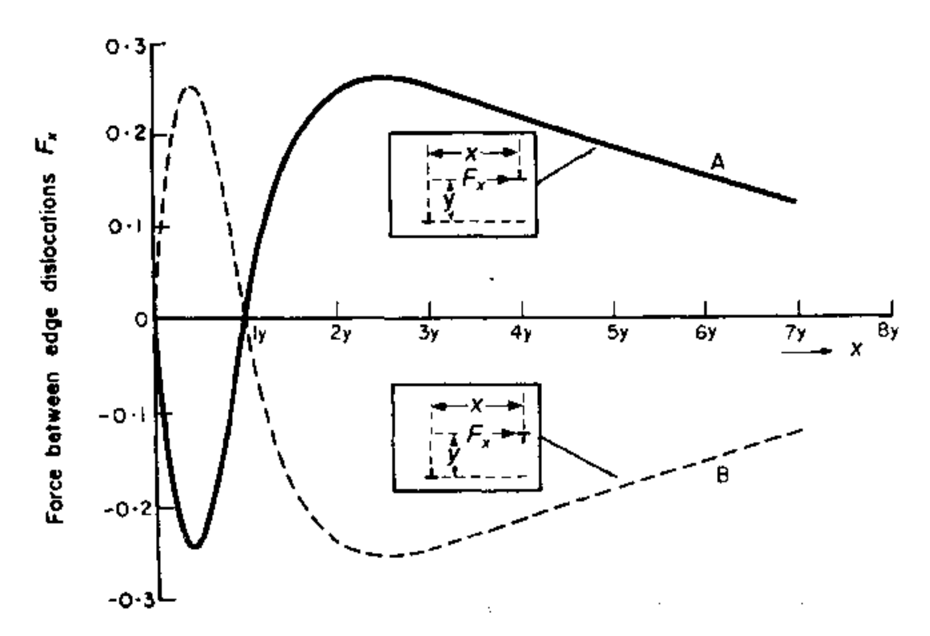


图 7-28 伯格斯矢量平行的平行刃位错间的力，力的单位是 $\mu b^2/[2\pi(1-\nu)y]$。曲线 A 是同号位错，曲线 B 是异号位错(Cottrell，1953)

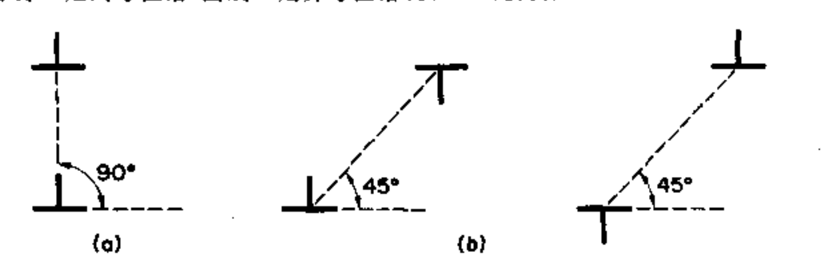


图 7-29 两个刃位错的稳定位置，(a)同号和(b)异号

(7-44)式对求 E_{int}是普遍适用的，所以当图 7-27 中的位错 I 和 II 换成平行螺位错时($\boldsymbol{b}=b_z$)，很容易看出(7-45)式对交互作用力是适用的。这可推广到柱极坐标，注意这时当 $y=0$ 时，$\sigma_{z\theta}=\sigma_{zy}$和 $\sigma_{zr}=\sigma_{zx}$。因此作用在位错 II 上的径向和切向的力[见(7-22)式]为

$$F_r = \sigma_{z\theta} b = \mu b^2/2\pi r$$

$$F_\theta = -\sigma_{zr} b = 0 \tag{7-48}$$

· p. 443 ·

由于螺位错应力场具有径向对称性，因此螺位错之间相互作用力的表达式比刃位错间的相互作用力要简单得多。当两螺位错同号时 F_r 是斥力，异号时为吸力。从(7-45)式可以看出在各向同性弹性体中，相互平行的刃位错和螺位错之间没有交互作用力，这也可由它们的应力分量没有混杂项所料想到的。

7.3.5 映像力

靠近晶体表面的位错会受到在大块晶体内部不会遇到的力。自由表面对位错有吸引力，这是因为在那里的材料实际上更柔性一些，位错的能量比较低；相反，刚性表面层会排斥位错。对这种情况进行数学处理时，必需在 7.3.2 节给出的在无限大晶体中的应力分量

额外添加另一些项以满足表面的边界条件。当这些添加项作用到位错线上时，如在7.3.3节讨论的那样，结果形成对位错的力。对于平行于表面的无限长的直位错的分析是比较容易的。

考虑平行于表面并距表面为 d 的刃位错和螺位错，设表面在 $x=0$ 位置(图7-30)；刃位错的伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}$ 沿 x 轴方向。对于一个自由表面，在 $x=0$ 平面处应力 σ_{xx}，σ_{yx}和 σ_{zx}必须为零。根据(7-17)和(7-21)式，对于螺位错，如果把无限大晶体的结果按如下方法修正，即加上在 $x=-d$ 处的反号的假想螺位错的应力场(图7-30)，则在 $x=0$ 处会满足边界条件。此时在体内($x>0$)所要求的应力的解是

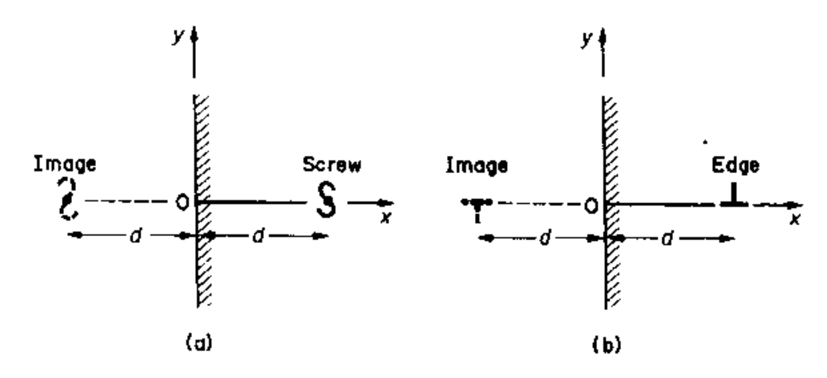


图7 30　距表面 $x=0$ 为 d 处的(a)螺位错和(b)刃位错。
映像位错放在距表面 d 处(Hull 和 Bacon，1984)

• p. 444 •

$$\sigma_{zx}=-\frac{Ay}{(x_-^2+y^2)}+\frac{Ay}{(x_+^2+y^2)}$$

$$\sigma_{zy}=-\frac{Ax_-}{(x_-^2+y^2)}-\frac{Ax_+}{(x_+^2+y^2)} \tag{7-49}$$

式中，$x_-=(x-d)$，$x_+=(x+d)$和 $A=\mu b/2\pi$。由表面诱导出的对单位长度位错线上沿 x 轴方向的力 $F_x=\sigma_{zy}b$(见(7-37)式)，其中 σ_{zy}为(7-49)式中的第二项在 $x=d$，$y=0$ 处的值，即

$$F_x=\frac{-\mu b^2}{4\pi d} \tag{7-50}$$

这也可以简单地看成是在 $x=-d$ 处的映像位错对它的作用力。对于刃位错[图7-30(b)]，叠加上在 $x=-d$ 的假想反号刃位错的应力场后，使得 $x=0$ 处的 σ_{xx}对消了，但 σ_{yx}却不能对消。当引入完全满足边界条件的附加项后，在体内的切应力为(Head，1953)

$$\sigma_{yx}=\frac{Dx_-(x_-^2-y^2)}{(x_-^2+y^2)^2}-\frac{Dx_+(x_+^2-y^2)}{(x_+^2+y^2)^2}-\frac{2Dd[x_-x_-^3-6xx_+y^2+y^4]}{(x_-^2+y^2)^3} \tag{7-51}$$

式中 $D=A/(1-\nu)$。第一项是不存在表面时的应力，第二项是 $x=-d$ 处的映像位错的应力，第三项是满足在 $x=0$ 时 $\sigma_{yx}=0$ 所要求的。由表面引起的单位长度位错线上的力 F_x ($=\sigma_{yx}b$)，其中的 σ_{yx}是第二、三项在 $x=d$，$y=0$ 处的值，而后者的贡献为零，因此 F_x 为

$$F_x=\frac{-\mu b^2}{4\pi(1-\nu)d} \tag{7-52}$$

它也与映像位错产生的作用力相等。

随着 d 的增大映像力缓慢地减小，它能使靠近表面的位错逸出。例如在透射电镜观

察的样品中(7.1.5 节),当滑移面与表面倾角很大时,映像力将起重要作用。必须注意到,靠近表面的第二个位错既会受自身映像的力又受第一个位错的应力场的表面项的力。因此,位错偶极子、位错环和弯曲位错与表面的交互作用就非常复杂,只能由映像力给出近似结果。

7.3.6 点缺陷与位错间的相互作用

点缺陷在它周围晶体产生的畸变通常是点缺陷与位错间的交互作用的主要贡献。畸变会与位错的应力场产生交互作用从而升高或降低晶体的中的弹性应变能。这一能量变化是交互作用能 E_I。如果点缺陷占据某一位置会使 E_I 很大且为负值,当位错在点缺陷随机分布的晶体中滑过或者当点缺陷能扩散到这些优越位置时,都会出现这种情况,这时若把位错和点缺陷分离将要作数值为 $|E_I|$ 的功。

最简单的点缺陷模型是把自然半径为 $r_a(1+\delta)$,体积为 V_S 的弹性球塞入弹性基体中半径为 r_a 体积为 V_h 的孔洞中[图 7-31(a)]。球和基体都是各向同性且具有相同的弹性常数。点缺陷与空洞的体积差是错配体积 V_{mis}:

$$V_{mis} = V_s - V_h \approx 4\pi r_a^3 \delta (若\ \delta << 1) \tag{7-53}$$

当弹性球的体积大于基体孔洞的体积时,错配参数 δ 为正,否则为负。把弹性球塞入孔洞后孔洞的体积 V_h 会发生 ΔV_h 的变化,最终留下的缺陷半径为 $r_a(1+\epsilon)$,体积变化 ΔV_h 为

$$\Delta V_h \approx 4\pi r_a^3 \epsilon (若\ \epsilon << 1) \tag{7-54}$$

· p. 445 ·

作用在球与孔洞表面的向内压力和向外压力相等的终态条件下确定参数 ϵ,结果为(Eshelby,1956,1957)

$$\epsilon = \frac{(1+\nu)}{3(1-\nu)}\delta \tag{7-55}$$

对于没有膨胀的纯切应变,无限大基体中的总体积变化为 ΔV_h。然而,在有限大晶体中,要求外表面无应力,结果总的体积变化为(Eshelby,1956,1957)

$$\Delta V = \frac{3(1-\nu)}{(1+\nu)}\Delta V_h \tag{7-56}$$

根据(7-53)—(7-55)式,它等于 V_{mis}。

如果材料承受 p 的压力,由点缺陷引起的应变能变化为

$$E_I = p\Delta V \tag{7-57}$$

当 p 的应力源是位错时,它可以由点缺陷所在位置的应力估算(Cottrellt,1948;Billy,1950)。对于螺位错,$p=0$(7.3.2 节),因此 $E_I=0$。然而对于沿 z 轴的刃位错(图 7-31b),由(7-24)、(7-53)和(7-56)式得

$$E_I = \frac{4(1+\nu)\mu b r_a^3 \delta}{3(1-\nu)} \frac{y}{(x^2+y^2)} \tag{7-58}$$

或者用柱坐标表示

$$E_I = \frac{4(1+\nu)\mu b r_a^3 \delta}{3(1-\nu)} \frac{\sin\theta}{r} \tag{7-59}$$

以 ϵ 表达[(7-55)式],E_I 简化为

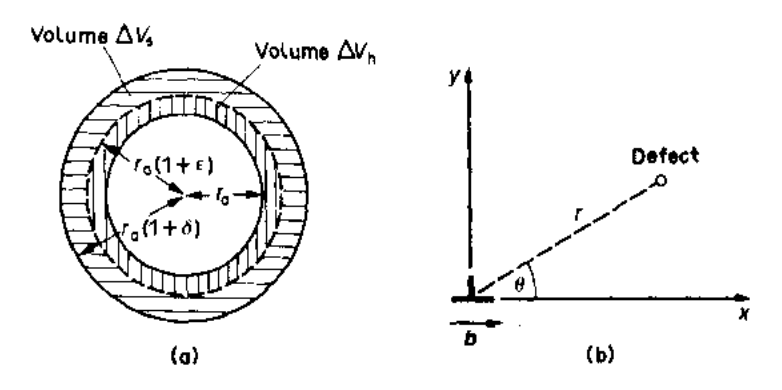


图 7-31 (a)自然半径为 $r_a(1+\delta)$的缺陷塞入半径为 r_a 的空洞的模型。最终的半径为 $r_a(1+\varepsilon)$。(b)与位错交互作用的几何关系

$$E_I = 4\mu b r_a^3 \varepsilon \frac{\sin\theta}{r} \tag{7-60}$$

需要注意的是,如果缺陷不可压缩时,则(7-55)式应由 $\varepsilon=\delta$ 取代,这时上式不再适用。

对尺寸比基体原子大的缺陷($\delta>0$),在滑移面上部的位置($0<\theta<\pi$)E_I 是正的,在滑移面下部的位置($\pi<\theta<2\pi$)E_I 是负的。这是因为刃位错在多余半原子面区域产生压缩应力,而在下部是拉伸应力(见 7.3.2 节)。尺寸比基体原子小的缺陷($\delta<0$)、吸引和排斥的位置与上述的相反。(7-59)式中的 r_a,对于置换式缺陷和空位,可以由 V_h 近似等于每个原子的体积 Ω 来估计,对于间隙式缺陷,则按 V_h 比 Ω 小来估计。给定种类的点缺陷产生的点阵应变正比于 δ,这一参数可以由测量点阵常数与点缺陷的浓度的关系来确定。测量发现,对于空位这一参数的范围从 -0.1 到 0、对于置换原子则在 -0.15 到 0.15、对于间隙原子在 0.1 到 1.0 之间。在某确定的距离 r 处,根据 δ 的符号不同,在 $\theta=\pi/2$ 或 $3\pi/2$ 时交互作用能 E_I 最小,即点缺陷与位错的键合能最大。在位错核心内 $r\approx b$ 处键合最强,根据(7-59)式,交互作用能的范围从密排金属的约 $3|\delta|$eV 到硅和锗的约 $20|\delta|$eV。虽然在位错核心内采用线弹性公式是不可靠的,但这些能量值可以考虑为上限,并且它们与由实验及计算机模拟估算的结果在数量级上相同。

• p. 446 •

球对称缺陷与位错的交互作用只是更一般的尺寸效应交互作用的特例。很多缺陷占据比其宿主晶体对称性低的位置,因而产生非对称畸变。例如在 α-Fe 中的碳间隙溶质原子以及哑铃状自间隙原子对等是很好的例子。与球对称缺陷不同,非对称缺陷也能与螺位错发生交互作用。作为弹性近似,非对称缺陷可以处理为平行于 x、y、z 轴的三个正交的力偶,其偶极矩分别为 P_{xx}、P_{yy}、P_{zz}(Bacon,1969;Bacon 等 1978)。它与位错的交互作用能力

$$E_I = -(P_{xx}e_{xx} + P_{yy}e_{yy} + P_{zz}e_{zz}) \tag{7-61}$$

式中 e_{ij}是位错在点缺陷处的应变场。(例如,在 α-Fe 中的碳间隙原子或在面心立方金属中〈100〉哑铃自间隙原子对引起的四方畸变,$P_{xx}=P_{yy}\neq P_{zz}$)。换言之,这些力偶在缺陷表面处引起的错配应变分别为 δ_{xx}、δ_{yy}、δ_{zz}(Cochardt 等 1995;Hirth 和 Lothe,1982),那么与(7-57)式类似,得

$$E_I = -(\sigma_{xx}\delta_{xx} + \sigma_{yy}\delta_{yy} + \sigma_{zz}\delta_{zz})\frac{4}{3}\pi r_a^3 \tag{7-62}$$

式中 σ_{xx}、σ_{yy}、σ_{zz}是位错产生的应力。如果力偶的轴转换到位错的坐标系，则 E_I 的表达式中会出现切变场，计算结果表明螺位错的 E_I 的数值和刃位错的相当。它们的 E_I 都正比于 $1/r$，如(7-59)式一样，但是它们的位向关系远比 $\sin\theta$ 复杂得多。

如果点缺陷具有与它周围的基体不同的弹性常数，则会引起第二种弹性交互作用。例如，空位的模量为零，是软的区域。硬的和软的缺陷都会诱使位错应力场的变化，这产生非均匀性的交互作用。对于软的缺陷，这种交互作用总是吸引的，因为它们被吸引到高弹性能密度的区域。(这与位错被吸引到自由表面相似(见 7.3.5 节))。硬的缺陷是被排斥的。不论螺位错或刃位错，弹性能与点缺陷体积的比值都正比于 $1/r^2$(例如，见(7-19)、(7-21)和(7-22)式)，因此交互作用能随 $1/r^2$ 而减小。虽然与尺寸效应交互作用的 $1/r$ 相比它只是二级效应，但当错配参数 δ 很小时，这种交互作用对代位原子和空位都是很重要的。当有外加应力时，它同样也可能是重要的。在这种情况，非均匀性效应的 E_I 取决于位错线及伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}$ 相对于应力主轴的取向。结果使点缺陷和某些位错比和其它位错有更强烈的交互作用，若点缺陷可以迁移，则会导致在这些位错的应力诱导择优吸收，这是金属中辐射蠕变的一种重要的机制(例如 Bullough，1985)。

· p. 447 ·

点缺陷与位错的交互作用还有其它的来源。例如，如当一个全位错分解为部分位错时(见 7.6 节)，形成的层错带会局部地改变晶体的结构。在层错区域，溶质原子溶解度可能会与周围基体的不同，在足够高的温度下，所产生的化学势变化可以使溶质原子向层错扩散。这种化学(或者称铃木)效应不是长程交互作用，但它可能是已分解位错运动的障碍(Suzuki，1962)。有好几种效应会引起电的交互作用。在金属中，刃位错半原子面的下侧的膨胀区域导电电子密度倾向于增加，而压缩区域电子密度则倾向于减小。所生成的电偶极子原则上会与和溶剂原子化合价不同的溶质原子发生交互作用，但由于自由电子的屏蔽使得这种交互作用比起弹性模型的尺寸和非均匀性效应小得多，可以忽略。在离子晶体中，由于没有屏蔽，导致非常显著的交互作用，存在带电割阶时尤为重要。割阶所带的电荷(见 7.6.5 节)与空位和带电的杂质离子产生正比于 $1/r$ 的库仑静电力交互作用，在离子晶体中，这种交互作用能很可能占主导地位(见本丛书的第 11 卷第 7 章)。在用价晶体中，各种可能的交互作用的相对重要性还不十分清楚。除弹性交互作用和电偶极子与不同化合价的杂质的作用外，当导电电子被某些位错核心处可能存在的悬挂键俘获时，还会发生静电交互作用(见 7.6.7 节和本丛书第 4 卷第 6 章)。

点缺陷的浓度为 c_0 的晶体中，位错邻域的缺陷的能量从它在基体的值变化为 E_I，这样，在靠近位错的某一位置，缺陷平衡浓度由 c_0 变为

$$c = c_0\exp[-E_I/k_BT] \tag{7-63}$$

这个公式是假设缺陷之间不发生交互作用的。由于位错核心区域的 E_I 值大而且是负的，所以缺陷倾向于富集在位错核区域，可以在很低浓度 c_0 的溶体中形成稠密的缺陷气团。形成这种 Cottrell 气团的条件是需要足够高的温度以使缺陷能迁动，但温度又不能太高，否则由于熵对自由能的贡献使气团中的缺陷分散到溶剂基体中。从(7-63)式很易看出，即使在稀溶体中，比如说，$c_0=0.001$，当 $T=0.5T_m$ 时在 $-E_I\geq 3K_BT_m$(T_m 为熔点)区域内可以期望有浓度 $c\geq 0.5$ 的稠密气团。这相应于金属中典型的缺陷与位错的键合能 0.2—0.5eV。

溶质原子偏聚到位错核心的现象是非常重要的，这是因为要使位错从溶质原子浓集的区域拉出需施加额外的力。这称位错被溶质钉扎。一旦加上足够高的应力使位错从缺陷摆脱出来，它的运动不再受钉扎的影响，但在以后的热处理能使缺陷扩散回到位错上并重新建立钉扎，这就是应变时效的基础。同样，在足够高的形变温度和低的形变速率下，因为点缺陷的活动性使溶质可以在位错的运动过程中反复钉扎位错，产生人们称之为动态应变时效或锯齿状屈服，特征是应力应变曲线呈锯齿状[关于这些方面的详细论述见 Hirth 和 Lothe(1982)，Hull 和 Bacon(1984)]。

• p. 448 •

7.3.7 一般位错线形状与各向异性介质

前面章节中导出的位错应力场、能量、位错间交互作用力都是建立在无限长直位错基础上的。通常它们已足够并能使我们了解位错的许多性质。可是，如果需要分析位错线的真实形状，这必然会增加复杂性，这时就有问题了。

位错的弹性应变能的一般表达式为(de Wit，1960)

$$E_{el} = \frac{1}{2}\iint_A \sum_{i=x}^{z}\sum_{j=x}^{z}\sigma_{ij}u_i n_j \mathrm{d}A \tag{7-64}$$

式中，A 包括以位错线为边界的割面(在其上 $\boldsymbol{u}=\boldsymbol{b}$)和位错核心表面，$\sigma_{ij}$为位错应力场分量，$\boldsymbol{n}$ 是 A 的任一个微元 dA 的单位法向矢量，$\boldsymbol{n}$ 的正向由相对位错线正向的右手法则确定(见 7.1.3 节)。上述面积分公式是(7-27)、(7-28)式的一般形式。类似地，位错Ⅰ、Ⅱ间的交互作用能为

$$E_{int} = \iint_A \sum_{i=x}^{z}\sum_{j=x}^{z}\sigma_{ij}^{I}b_i^{II}n_j \mathrm{d}A \tag{7-65}$$

式中，σ_{ij}^{I}是位错Ⅰ的应力场，b^{II} 是位错Ⅱ的伯格斯矢量，位错Ⅱ是表面 A 的边界。(7-65)式是(7-44)式的一般形式。考虑位错Ⅱ运动引起 E_I 的变化，可得法矢量为 $\boldsymbol{n}$ 的面上作用于位错Ⅱ的 Peach-Koehler 力(Bacon 等，1978；Hirth 和 Lothe，1982)

$$F = \sum_{i=x}^{z}\sum_{j=x}^{z}\sigma_{ij}^{I}b_i^{II}n_j \tag{7-66}$$

上式是(7-34)式的另一种形式。积分是否容易求解或者 F 是否容易计算，这取决于 σ_{ij}的形式。对于直位错是非常简单的，但对于弯曲位错和多边形位错线则比较复杂。尽管如此，对于某些形状的位错可有解析解，这使得其本身非常容易处理。在各向异性弹性体中，即使是直位错，几乎必须要求用数值计算 σ_{ij}，因而(7-64)到(7-66)式也不能以简单的方法处理。所以，我们以在本文证明是有用的处理方法的简要叙述来结束这一节。

一般的弯曲位错的应力场可表达为沿位错的线积分形式(Mura，1968；Bacon 等，1978)，这个线积分的被积函数是伯格斯矢量、弹性常数、弹性格林函数一阶导数的乘积的函数。后者也可以简化为一个单重积分或六维本征值方程的本征矢量，在各向异性弹性介质中它一般只能用数值方法获得。然而，Brown(1967)提出了处理平面上各种几何形状的位错的公式，它把问题分解成易于处理的部分。

有关 Brown 公式的几何关系如图 7-32 所示。位错是平面曲线 L，$\boldsymbol{x}'$ 是从固定原点到 L 上的一段微元 d$\boldsymbol{l}$ 的位置矢量。Brown 指出在位错线平面上的 P 点(位置矢量为 $\boldsymbol{x}$)的应

力为

$$\sigma_{ij}(x)=\frac{1}{2}\int_L\left[\Sigma_{ij}+\frac{d^2\Sigma_{ij}}{d\phi^2}\right]\frac{\sin(\phi-\alpha)}{|x-x'|^2}dl \tag{7-67}$$

· p. 449 ·

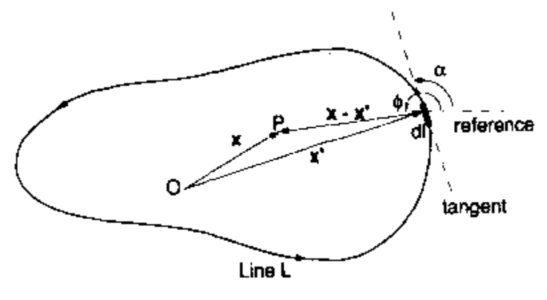


图 7-32 用以定义位错线 L 在 P 的弹性场的几何图形

式中，α 和 ϕ 是相对于任意参考方向的夹角，对于二维问题，参考方向一般选择 $\boldsymbol{b}$ 的方向。Σ_{ij}是 ϕ 的函数，是一根无限长直位错的应力场的角度部分，该无限长直位错的方向为 $\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x'}$（而不是 $\mathrm{d}\boldsymbol{l}$ 方向），并且其 $\boldsymbol{b}$ 与 L 的相同。这意味着距取向为 ϕ 的无限长直位错 r 处的应力为 Σ_{ij}/r。这样，伯格斯矢量和弹性性质都合并在(7-67)式的方括号中的角度项中，而位错线的几何形状则归入余下的那项。

上述公式的优点在于它可以用分部积分得到有限长直位错段应力场的表达式，再可用迭加的方法来获得多边形位错的应力场。因此，对于图 7-33 所表示的几何图形，AB 段直位错在 P 点产生的应力

$$\sigma_{ij}=\frac{1}{2d}\left[-\cos(\phi-\alpha)\Sigma_{ij}+\sin(\phi-\alpha)\frac{\mathrm{d}\Sigma_{ij}}{\mathrm{d}\phi}\right]_{\phi_1}^{\phi_2} \tag{7-68}$$

它可分别地由方向为 AP 和 BP，即 $\phi=\phi_1$ 和 $\phi=\phi_2$，的无限长直位错线的场因子来估算。Bacon 等(1978)阐述了(7-68)式怎样可以应用于三维问题。

在各向异性材料中，应力场因子 Σ_{ij}、能量因子 K、和(7-30)式要由数值方法求得，而在各向同性材料中，它们都可以用如(7-22)、(7-23)和(7-29)等解析式表达。对具有较大范围各向异性的许多金属计算了上述的各个因子，并以简便的形式列成表格(例如 Bacon 和 Scattergood，1974)。然而，人们发现只要在各向同性的式子中使用合适的 μ、ν 值，则各向同性通常是好的近似。这些有效各向同性常数可以唯一地确定下来，因为在各向同性介质中，螺位错($\alpha=0$)和刃位错($\alpha=\pi/2$)的能量因子(见(7-29)式)分别为

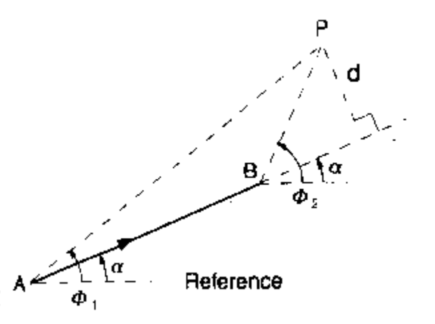


图 7-33 确定直位错段 AB 在 P 处的应力场的几何图形

$$K(0)=\frac{\mu b^2}{4\pi}\text{ 和 }K(\pi/2)=\frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \tag{7-69}$$

· p. 450 ·

因此若对各向异性系统计算出了 $K(0)$和 $K(\pi/2)$，则可用(7-69)式求出其有效 μ 和 ν 值。如果需要的话，可以把这些值用于(7-29)式和 Brown 公式。表 7-1(Bacon，1985)编汇了用这一方法计算的常见的立方金属的 μ 和 ν。除了表中带星号的那一列的值外，用这些数值可以在 1%－2%误差范围内近似求出无限长直位错的各向异性场和能量。(对于在各种取向都是纯刃位错且其应力与角度无关的情况，各向异性场反而是可变的。它的最大误差为 12%(对铁))。值得注意的是，给定金属的有效常数是随不同面而变化的，这取决于材料的各向异性程度。已经证实，对一些复杂位错问题，这些数值给出各向异性结果的很好

的表述，见 Bacon 等(1978)的综述。

表 7-1　某些常见的立方金属的位错的有效切变模量 μ(单位为 GPa)和泊松比 ν

每列的标题指明位错的面和 b 方向，这些面不一定是滑移面。带星号的是 $\mu/(1-\nu)$值、各向异性比 A 是金属偏离各向同性固体($A=1$)的程度(Hirth 和 Lothe，1982)(引自 Bacon，1985)

f.c.c.	A		$[1\bar{1}0](111)$	$[110](111)$	$[11\bar{2}](111)$	$[111](111)$	
Ag	3.01	$\mu=$	26.6	4.35	27.8	48.7*	
		$\nu=$	0.449	0.918	0.434		
Al	1.21	$\mu=$	25.9	22.6	25.9	39.7*	
		$\nu=$	0.360	0.447	0.359		
Au	2.90	$\mu=$	24.7	6.70	25.9	48.9*	
		$\nu=$	0.498	0.872	0.484		
Cu	3.21	$\mu=$	42.1	10.1	44.2	69.0*	
		$\nu=$	0.431	0.864	0.413		
Ni	2.51	$\mu=$	78.6	64.4	80.7	126.3*	
		$\nu=$	0.363	0.526	0.351		
b.c.c.	**A**		**$[\bar{1}11](110)$**	**$[111](110)$**	**$[100](110)$**	**$[110](110)$**	**$[\bar{1}11](211)$**
Cr	0.69	$\mu=$	128.4	120.8	114.6	150.4*	128.4
		$\nu=$	0.102	0.187	0.260		0.103
Fe	2.35	$\mu=$	62.5	80.5	98.1	115.9*	62.5
		$\nu=$	0.473	0.341	0.060		0.485
Mo	0.77	$\mu=$	130.1	122.7	116.2	175.6*	130.1
		$\nu=$	0.248	0.291	0.358		0.249
Nb	0.51	$\mu=$	44.3	37.4	34.6	63.0*	44.3
		$\nu=$	0.270	0.391	0.474		0.278
Ta	1.56	$\mu=$	61.2	68.3	74.9	104.9*	61.2
		$\nu=$	0.428	0.365	0.254		0.432
V	0.78	$\mu=$	50.1	47.5	45.8	74.5*	50.1
		$\nu=$	0.313	0.355	0.397		0.314

7.4　位错的产生

7.4.1　热力学条件

晶体中单位长度位错的熵对自由能的贡献为$-2k_BT/b$(Cotrell，1953)。把它和约为 μb^2 的应变能[(7-31)式]相比较。因为 μb^3 的典型值约为 5eV，300K 时 k_BT 为 1/40eV，位错引起的净自由能变化是正的，因此在无应力的晶体中位错的平衡密度应为零。然而除了

如硅那样精心制备的(见本丛书第 4 卷第 6 章)材料的晶体外,所有晶体中都含有位错。

· p. 451 ·

有各种各样产生位错的源使刚长成的晶体可能已产生了位错。这些源包括(i)由"籽晶"或铸模表面生长的缺陷;(ii)在杂质颗粒或在强温度梯度区域由于不同的热收缩引起的内应力(见 7.4.2 节);(iii)凝固界面不同部分间的碰挤;(iv)在外延时接触材料间的点阵错配;(v) 在急冷或受辐照材料中的过饱和空位或自间隙原子萌生位错环及位错环的长大。应当注意的是以上并不包含均匀形核的情况。简单的估计(Cottrell,1953;Hull 和 Bacon,1984)表明,位错形核所需的应力为理论剪切强度 $\sim\mu/10$(见 7.2.1 节)的数量级;相反,在屈服应力条件下,位错形核所需的激活能为几千电子伏特。由此,在屈服载荷下,热力学平衡的晶体中不可能有位错均匀形核。伴随塑性流变位错密度的大量增加(见 7.1.3 节)是已存在的位错增殖的结果(见 7.4.3 节)。

7.4.2 在应力集中处形核

作为例子,考虑嵌镶在基体中的球形夹杂,设夹杂和基体的热膨胀系数分别为 α_1 和 α_2。假设在某一温度无应力时夹杂的自然的尺寸(半径为 r_1)恰好与它占据的基体孔洞的尺寸一样。当材料受到温度变化 ΔT 时,夹杂成为半径变为 $r_1(1+\varepsilon)$ 的错配球,和 7.3.6 的讨论类似。在基体中产生的弹性位移场是纯径向的,并且随 r^{-2} 而减小,由于在 $r=r_1$ 处它等于 εr_1,所以

$$u_r = \varepsilon r_1^3/r^2 \tag{7-70}$$

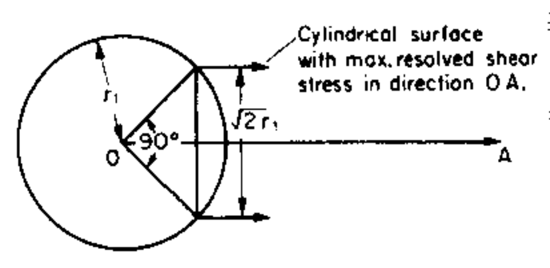


图 7-34 错配球上位错形核的几何关系示意图(Hull 和 Bacon,1984)

基体中的应变场是纯剪切场,并且最大切应力 τ_{max} 作用在直径为 $\sqrt{2}\,r_1$ 圆柱体与夹杂和基体界面相交处的圆柱面上,力的方向为径向,如图 7-34 所示。

$$\tau_{max} = 3\varepsilon\mu \tag{7-71}$$

因此,譬如 $\alpha_1 = 3\times10^{-6}\text{K}^{-1}$,$\alpha_2 = 30\times10^{-6}\text{K}^{-1}$,$\Delta T = 600\text{K}$,那么 $\varepsilon = 0.016$,$\tau_{max} = \mu/20$,即它与位错形核所需的应力同一数量级(见 7.4.1 节)。这种由棱柱击出过程生成的棱柱位错环(即它的滑移面是包含位错线和伯格斯矢量的柱面)在它们的滑移圆柱上滑动离开夹杂到低应力区,由单个夹杂粒子可以形成一串这样的位错环。这些位错环在本质上是间隙型(若 $\varepsilon>0$)还是空位型(若 $\varepsilon<0$)分别取决于需要物质离开还是迁移到夹杂。

· p. 452 ·

由热膨胀差异而萌生位错并不一定需要材料存在不均匀性。温度梯度也能使应力超过 CRSS 值,从而引起位错移动并增殖。由 Czochralsky 工艺生长的 GaAs 晶体中不希望有的位错就是由这一过程产生的(Jordan 等 1980,Meduoye 等,1991)。

还有另一种错配或共格应变位错源。当两块晶体接合界面两侧的原子间距不同,例如它们有不同的晶体结构和(或)不同成分,这时会产生错配或共格应变。这由图 7-35 中面间距分别为 a_1 和 a_2 的两种结构示意说明。(a) 图为非共格界面,只在界面上存在不规则的匹配,在两块晶体中都不存在应力。在(b)图中,$|a_1-a_2|$ 比较小,面之间获得共格,这时

每块晶体都要产生$|a_1-a_2|/a_1$数量级的弹性共格应变。所以，储存的弹性能正比于$|a_1-a_2|^2$。显然，当$|a_1-a_2|$的值较大和(或)材料足够厚时，位错形核以减小应变在能量上是有利的。这一结果就是形成含间距为$a_1a_2/|a_1-a_2|$的错配位错的半共格界面。如图7-35c所示。关于外延生长半导体器件材料中生成的有害位错的条件，曾经是很多研究的课题(见本丛书的第4卷第6章；Gosling等，1992)。

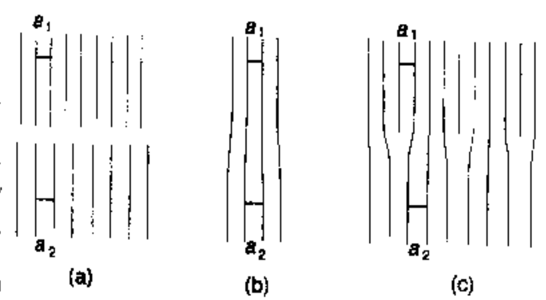


图7-35　非共格、共格和半共格界面的说明(Hull和Bacon，1984)

7.4.3　增殖源

屈服时发生的塑性应变(见7.2.7)伴随着可动位错密度的增加。本文讨论的再生位错增殖过程类似于Frank和Read(1950)所提出的机制。这示意地表示于图7-36中，长为L的位错段DD'在其滑移面上(单位长度)受一滑移力τb。此位错线的剩余部分被钉扎或位于其它滑移面上。当τ由零增加时，位错线将弯成曲率半径为R的弧形以使线张力与切力相平衡[(7-38)式]。按线张力为常数的近似[(7-39)式]，最小曲率半径R相应于半圆的半径，这种情况在如下应力发生

$$\tau_{\max} \approx \mu b/L \tag{7-72}$$

这就是位错源开动所需的最大或临界应力，当应力超过它时，R增大，这样不再满足(7-39)式。图7-36(d)中的m和n段位错是反号的，在τ作用下向相反方向运动并对消，使不稳定的位错线形成一个位错环。当形成了外面大的位错环后，原来的DD'段可以看作重新产生了自身，这个过程可以重复进行。

• p. 453 •

人们相信上述机制对形成宽的滑移带有重要作用。在这种情况，经过双交滑移(图7-15)的位错，如果在倾斜的交滑移面上的那部分位错相对地不可动，则可以作为平行于第一滑移面的面上的位错源。在形变材料中经常可以看到由双交滑移增殖形成的宏观滑移带。

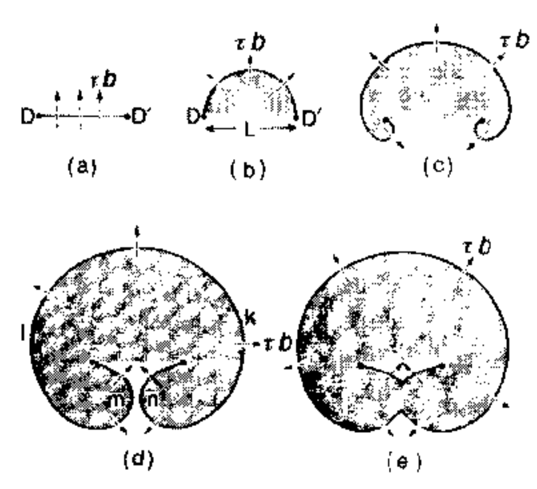


图7-36　Frank-Rend源开动的说明。在阴影面积发生了滑移(Read，1953)

当图7-36中DD，钉扎点中有一个是位错结点，其它位错的伯格斯矢量有垂直于源位错段滑移面的分量b时，位错源开动结果在结点处以"极轴机制"形成圆锥形的螺旋线(见图7-37)。因为源绕极点开动，它形成的螺线间距等于极位错的螺型分量。

除滑移机制外，位错线还可以通过攀移增殖。Bardeen-Herring源与图7-36的Frank

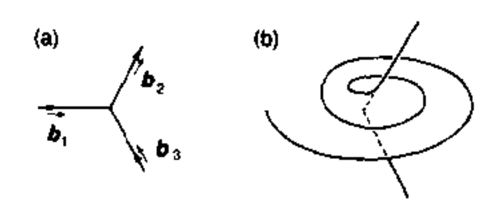


图 7-37 伯格斯矢量为 b_1 的位错的极轴机制。(a)在极点，b_2 和 b_3 有一垂直 b_1 滑移面的分量，(b)由这个分量逐次地形成的螺旋线(Hirth 和 Lothe，1982)

Read 源相类似，但 DD′位错段是纯刃位错，而且多余半原子面在纸面上。利用在圆半径 $R=L/2$ 时的线张力[(7-39)式]等于过饱和空位所产生的攀移力[(7-43)式]，求出临界空位的过饱和度

$$\ln(c/c_0)=\frac{2k\mu b\Omega}{k_B TL} \tag{7-73}$$

式中，$k\approx 0.5$。把典型值代入这个等式右边。很易发现，在过饱和度低到百分之几时，攀移源就可以开动。

关于位错源的进一步讨论请参阅 Hirth 和 Lothe 著作(1982)的第 17 章和 20 章。

7.5 “整体中”的位错

7.5.1 位错的交割

即使经过充分退火的晶体中，网络形式的位错的密度也不为零，因此，单根位错在其滑移面上滑动时，由于它们存在的应力场会和其它位错发生交互作用(见 7.3.4 节)，或者切过穿过其滑移面的林位错，本节将讨论位错交割对滑移的影响。

• p. 454 •

当伯格斯矢量为 b 的位错在其滑移面上滑移时，界面两侧原来相邻的原子相对位移 b(见 7.2.2 节)。因此，当两根位错中的一个通过滑移与另一个交割时，每个位错都会留下一个与另一个位错的伯格斯矢量相等的台阶。台阶可以是割阶，也可以是弯结(见 7.2.4 和 7.2.6 节)。这在图 7-38 中说明：图(a)是伯格斯矢量相互垂直且位错线也相互垂直的刃位错，图(b)是伯格斯矢量相互平行但位错线相互垂直的刃位错，图(c)是互相垂直的刃位错和螺位错，图(d)是互相垂直的螺位错的情况。图中的箭头表示位错线的运动方向，

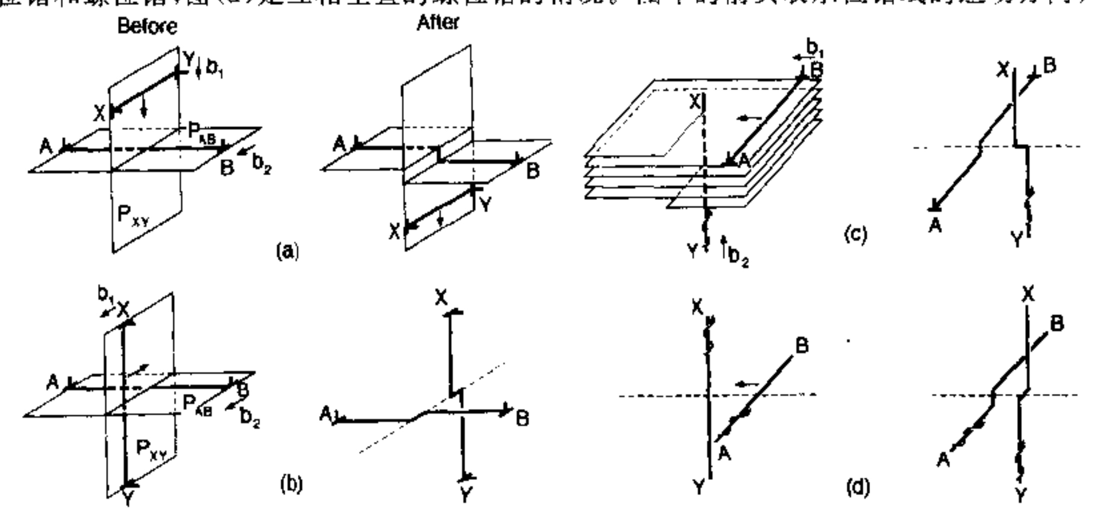


图 7-38 位错 AB 和 XY 交割，表示交割前后的情况。
刃位错的滑移面表示为 P_{AB}和 P_{XY}(Read，1953)

同时也适当地画出了刃位错的滑移面。

割阶或弯结是否影响位错以后的运动取决于滑移的几何关系。图(a)中形成一个割阶，由于它可随位错线 AB 一起滑移，所以并不影响位错线的运动。在图(c)中的刃型位错 AB 的情况和图(a)相同。在图(b)的两个台阶都是弯结，它们不阻碍位错线的滑移。然而，图(c)和(d)中所有螺位错线上的台阶都是刃型的，它们只能在一个面上滑移。若螺位错在相同滑移面上滑移，这台阶是弯结，它对位错线移动无阻力。但是，若螺位错在不同的面上滑移，则台阶是割阶，它只能以攀移方式随位错线移动。这个过程需要有点缺陷产生，图 7-39 表示被几个间距为 x 的割阶所约束的向上滑移的螺位错线。若产生一个形成能为 E_f 的点缺陷，位错线将扫过近似 bx 的面积，外载所做的功为 $\tau b^2 x$。这样，要求的应力为

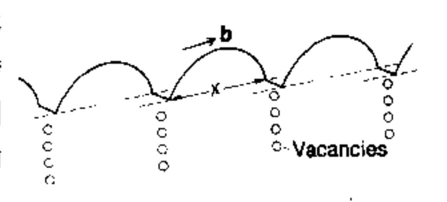


图 7-39　带割阶的螺位错滑移产生几串点缺陷(Hull 和 Bacon,1984)

$$\tau = E_f / b^2 x \tag{7-74}$$

空位的 E_f 值通常比自间隙原子的小，在塑性形变过程中起主要作用的是空位。在 0K 温度以上时，热激活有助于点缺陷的形成，因此降低(7-74)式中的 τ。位错滑移的热激活现象将在本丛书的第 6 卷第 5 章详细讨论。

• p. 455 •

这里所表述的过程是比较简单的，认为位错相互交割后各自仅留下一个 b 高度的台阶。事实上，按 Frank 法则(见 7.3.2 节)伯格斯矢量可能有利地取向，从而沿两滑移面的交线处形成相吸会合段。同时，位错也可能会分解(见 7.6 节)，这些都会影响位错交割的性质及结果。最后，割阶也可能不是'单位'高度，在塑性形变过程中可以形成高度为许多 b 的超割阶。在应力作用下它们的行为与上述单位割阶的不同。关于这些方面的综述可参见 Hull 和 Bacon(1984)著作的第 7 章。

7.5.2　位错的塞积

位错作为一个群运动会产生累加效应，位错塞积就是典型的例子。位错源释放出的位错都在同一个滑移面上(图 7-40)。当领头位错遇到诸如晶界或不动位错组态等障碍，障碍阻止位错进一步运动，这就造成位错塞积。这些位错是同号的，所以它们不会结合。它们之间有弹性交互作用，位错间的距离取决于外加切应力的大小和位错类型，位错间距随着靠近塞积前沿而减小。

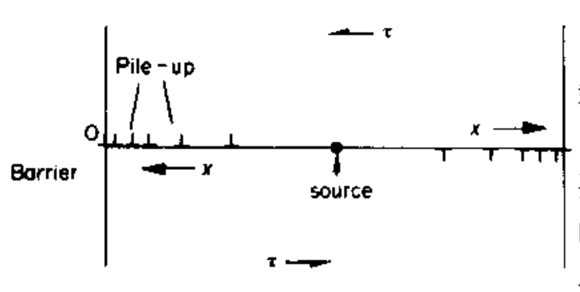


图 7-40　外加切应力 τ 作用下位错在障碍物前塞积(Hull 和 Bacon,1984)

塞积群领头位错所受的应力 τ_1 可由下面的方法确定。在 n 个位错组成的塞积群中，领头位错受因外加应力 τ 和其余 $(n-1)$ 个位错而产生的向前的力，同时还要受到由障碍产生的内应力 τ_{ob} 施加给它的向后的力。若领头位错向前移动一个小距离 dx，其它位错也作同样移动，在单位长度位错线外应力作功为 $nb\tau dx$。而领头位错与 τ_{ob} 之间交互作用能的增量为 $b\tau_{ob}$

dx。平衡时，这两个能量相等，并且 $\tau_1 = \tau_{ob}$，故

$$\tau_1 = n\tau \tag{7-75}$$

由此可见，塞积群前的应力是外加应力的 n 倍。塞积群产生一个后应力 τ_b 作用在位错源上，只有当(τ-τ_b)大于位错源开动的临界应力时位错源才能连续产生位错。Eshelby 等人(1951)得出单边塞积的位错散布的区域 $0 < -x < -L$

$$L = nD/\tau \tag{7-76}$$

式中，D 对于螺位错为 $\mu b/\pi$，对于刃位错则为 $\mu b/[\pi(1-\nu)]$。远离塞积群第一个和最后一个位错处的切应力可以近视地看成和一个位于塞积群重心处($x=3L/4$)伯格斯矢量为 nb 的超位错产生的切应力一样。因此位错塞积产生很大的长程应力。它可使晶界处形成裂纹或使相邻的晶粒产生屈服。它还能协助被诸如脱溶粒子或位错锁阻挡的螺位错发生交滑移。

· p. 456 ·

关于大量位错的集体行为及影响的更普遍的概况在本丛书的第 6 卷第 4 章叙述。

7.6 特殊晶体结构中的位错

7.6.1 引言

这一章前面各节几乎没有考虑晶体结构对位错性质的影响。大家都知道，全位错的滑移矢量 **b** 通常为点阵的最短的平移矢量，'最短'是因为位错的能量正比于 b^2(见 7.3.2)，而'平移矢量'使得位错线离开后点阵中的原子仍能回复完整的排列，同时滑移面力求有较大的面间距，这是因为能降低因晶体结构引起的 Peierls 应力(见 7.2.4 节)。尽管如此，到目前为止的大部分讨论都是把晶体当做弹性连续统的模型来处理。这种处理方法对于其范围比原子间距大得多的位错性质，如弹性场，是完全适用的，但对位错核心内区域以及与晶体结构有关的机制则是不适当的。这些效应对了解与实际晶体中位错的有关的现象是重要的，这也是本节讨论的主题。

我们将看到，实际晶体中的位错不但取决于晶体的点阵结构同时还取决于原子键合的性质。因此需要考虑的材料种类很多(见 Amelinkx，(1979)和 Hirth、Lothe，(1982)的详细综述)；在这里，我们仅简单地讨论其中的一些晶体类型。最广泛研究的是如 Ag、Al、Au、Cu 和 Ni 等面心立方金属，它们阐述了很多可以帮助我们理解其它类型晶体中的位错的基本概念，因此我们先从比较简单的金属入手，然后考虑其它常用的材料。

7.6.2 面心立方金属

7.6.2.1 位错与滑移

面心立方金属中观察到的滑移几乎总是在{111}面和在⟨110⟩方向上。全位错的伯格斯矢量为 1/2⟨110⟩，它是点阵的最小平移矢量。这些位错的核心的结构和行为受到它可以分解为更稳定的位错排列的这一事实所控制。这一过程之所以发生是因为 f.c.c. 结构中可以存在稳定的堆垛层错。堆垛层错是一种面缺陷，越过层错面的原子坐标并非是完整的。可以设想堆垛层错是由伯格斯矢量不等于点阵平移矢量的位错运动扫过的面形成的。

因此，堆垛层错是以不全或部分位错为边界的。

• p. 457 •

密排金属的原子可以近似看作为硬球，它的结构可以看作是密排原子面按一定顺序依次堆垛。对于 f.c.c. 金属的情况，密排面是{111}类型的面，堆垛次序是三层，也就是说若某层标记为 A，则它与其它层按如下次序 ABCABC……的顺序堆垛，图 7-41(a)是这种堆垛的投影图，图中只有 A 位置的原子画成球形。由一个 A 面到另一个 A 面的垂直矢量是⟨111⟩，在任何一层中，从某一位置到其最近邻位置的矢量为 1/2⟨110⟩类型，从某一位置到其邻层投影的最近邻位置的矢量为 1/6⟨112⟩，见图 7-41(b)(111)面的特定例子。若将 B 面以及它上面所有的各层一起都相对 A 面以及它下面所有的各层作刚性平移，计算晶体平移前后的能量知道，除非平移矢量为图 7-41(a)中表示的 $\boldsymbol{b}_1=1/2\langle 110\rangle$，平移后能使晶体恢复完整堆垛，否则都会使能量升高。然而，从晶体的对称性和原子的硬球排列很清楚地看到，$\boldsymbol{b}_2$ 或 $\boldsymbol{b}_3$(＝1/6⟨112⟩)类型的平移使晶体能量为局部极小值。对铝计算的能量随层错矢量变化证实了这一分析，见图 7-42。显然，稳定堆垛层错存在时的堆垛次序是

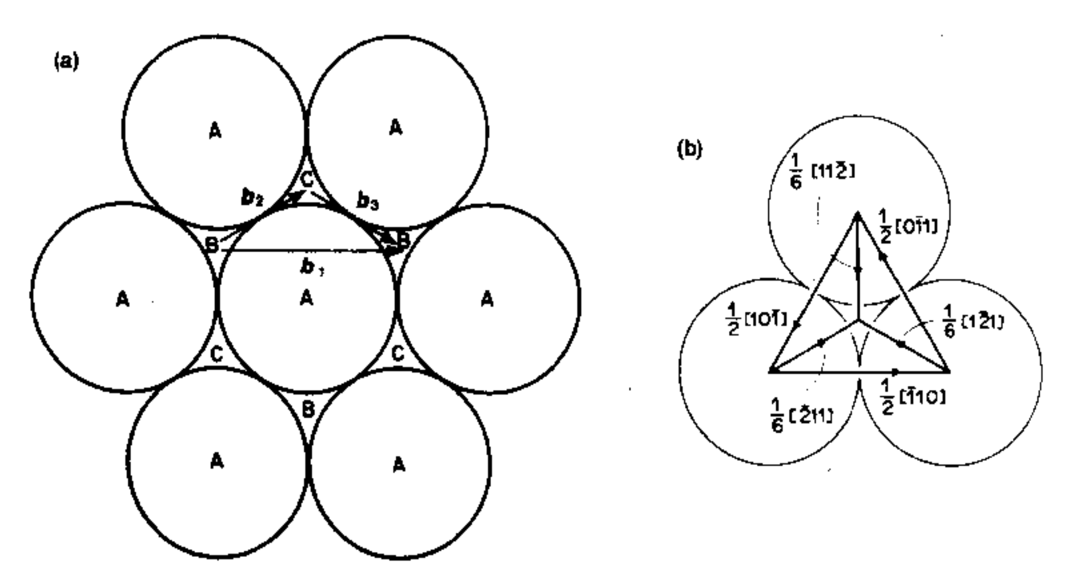


图 7-41 (a)f.c.c. 金属{111}面原子堆垛位置的投影；
(b)(111)面上的重要矢量(Hull 和 Bacon，1984)

……ABCA-CABC……。每单位面积层错所附加的能量称作堆垛层错能 γ、纯金属的以 $mJ\cdot m^{-2}$ 为单位的 γ 的典型值范围是：16(Ag)－32(Au)－45(Cu)－166(Al)(Hirth 和 Lothe，1982)。正如由滑移的本质推测的那样，内禀层错可以由伯格斯矢量为 1/6⟨112⟩的称作 Shockley 部分位错滑动形成，因此这一滑动位错是在{111}面上运动，并可以具有刃型、混型和螺型特征。但即使它是纯螺位错，由于 1/6⟨112⟩伯格斯矢量只能在一种{111}滑移面上，所以不能交滑移(见 7.2.3 节)。

• p. 458 •

从图 7-41(a)可以看出全位错与部分位错的联系。当伯格斯矢量为 $\boldsymbol{b}_1$ 的全位错在滑移面上扫动时，B 原子相对 A 层原子位移 $\boldsymbol{b}_1$ 的区域以及没有发生滑移的区域间的位错核心也相应转移。除非核的宽度很窄(见 7.1.4 节)，否则核心中的 B 原子将只沿 $\boldsymbol{b}_1$ 方向平

移部分距离，并向C位置松弛以达到γ能表面比较稳定的位置(图7-42)。这样，一个全位错按如下反应分解或扩展成两个位错

$$\boldsymbol{b}_1 = \boldsymbol{b}_2 + \boldsymbol{b}_3, \tag{7-77}$$

即

$$1/2[\bar{1}10] = 1/6[\bar{2}11] + 1/6[\bar{1}2\bar{1}]$$

并且两个Shockley部分位错中间夹着一个层错带。由于b_1^2大于$(b_2^2+b_3^2)$即$a^2/2$大于$a^2/3$，其中a为点阵常数，根据Frank法则这种分解在能量上是可行的。然而，两个位错分离的距离是有限度的，因为每单位面积层错具有γ能量，它部分地抵消位错所减少的弹性能。总能量最小时即单位长度部分位错间的斥力为γ时达到平衡。斥力的大小可以根据弹性理论(见7.3.4节)估算(Duesbury和Vitek，1985；Gao和Bacon，1992)。Shockley部分位错核心间的平衡距离d由分解的螺位错的$D(2-3\nu)/\gamma$变化到刃位错的$D(2+\nu)/\gamma$，式中$D=\mu a^2/[24\pi(1-\nu)]$。从表7-1取Cu的$\langle 11\bar{2}\rangle\{111\}$系的$\mu$和$\nu$值，并取上面所引用的$\gamma$值($45\mathrm{mJm^{-2}}$)，得出$d$在2.2和7.0nm之间。图7-43a为对Cu中的60°混型位错的计算机模拟获得的原子位置的投影图。在这种取向下间距d约为$12a$。Ag中部分位错的间距约为Cu的两倍；Al的约为Cu的1/4。这主要是它们的γ值分别比Cu的小和大的结果。

f.c.c.金属中1/2⟨110⟩全位错的核心在{111}滑移面上扩展呈平面组态。滑移时，领头的Shockley部分位错使毗邻滑移面的原子移动1/6⟨112⟩进入稳定的内禀层错的位置，后边的Shckley部分位错又加上另一个移动，使原子完成1/2⟨110⟩位移并回到完整的堆垛。内禀层错导致位错核心能量、Peierls力(见7.2.4)和滑移的CRSS都较低。这就解释了为什么这些金属中主要为{111}面滑移的原因。

• p. 459 •

分解的核心的平面结构对f.c.c.金属的塑性流变有更深的含义。因为1/6⟨112⟩矢量仅躺在一个{111}面上，所以单个Shockley部分位错不能交滑移，从而扩展位错很难交滑移。这样，扩展位错的滑动被限制在它的层错所在的{111}面上。虽然分解的螺位错不能发生交滑移，但是有一小段可能发生束集形成一个不稳定、未扩展的位错核心，然后这一小段可以在包含1/2⟨110⟩滑移矢量的其他{111}面上分解和滑移。图7-44给出了这种交

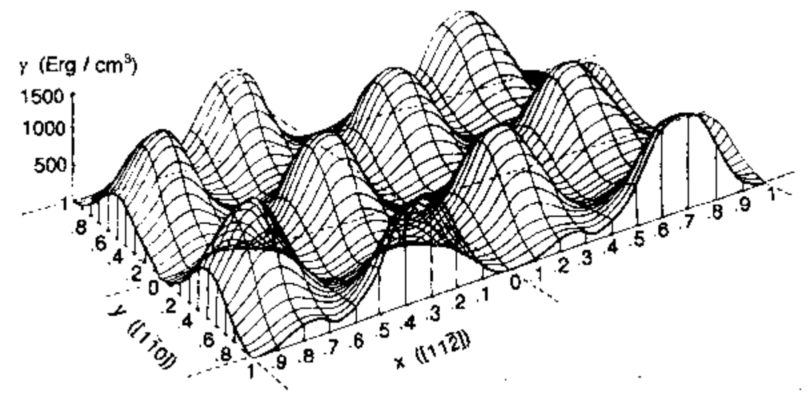
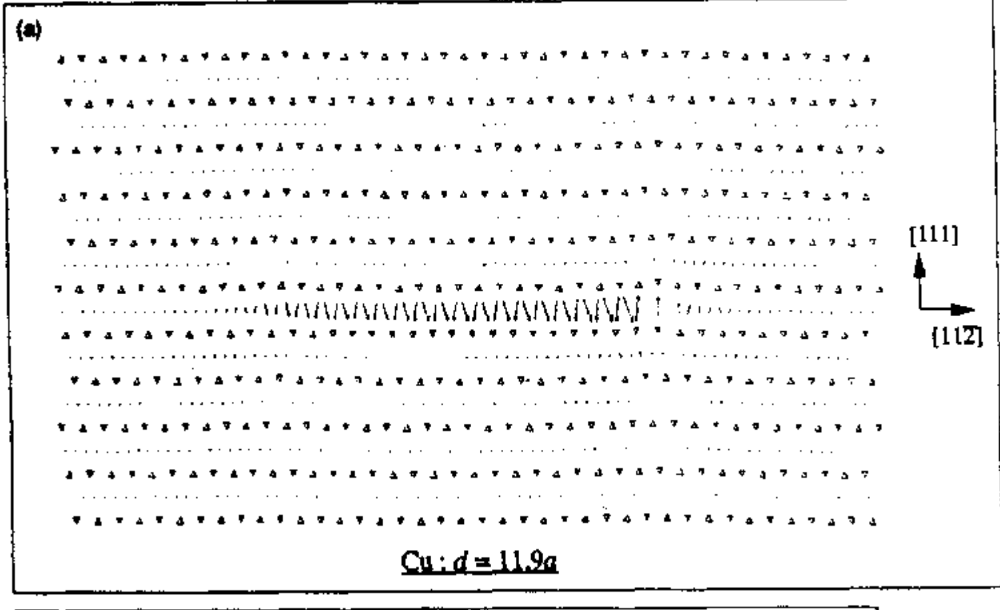


图7-42 对铝计算的γ表面，显示能量随(111)面上的层错矢量的变化。对1/2⟨110⟩型平移矢量，晶体是完整的，γ为零。对1/6⟨112⟩型平移矢量，从其完整堆垛的花样看出它是亚稳定的层错。x方向的标尺是1/2⟨112⟩，y方向是1/2⟨110⟩(Vitek，1968)



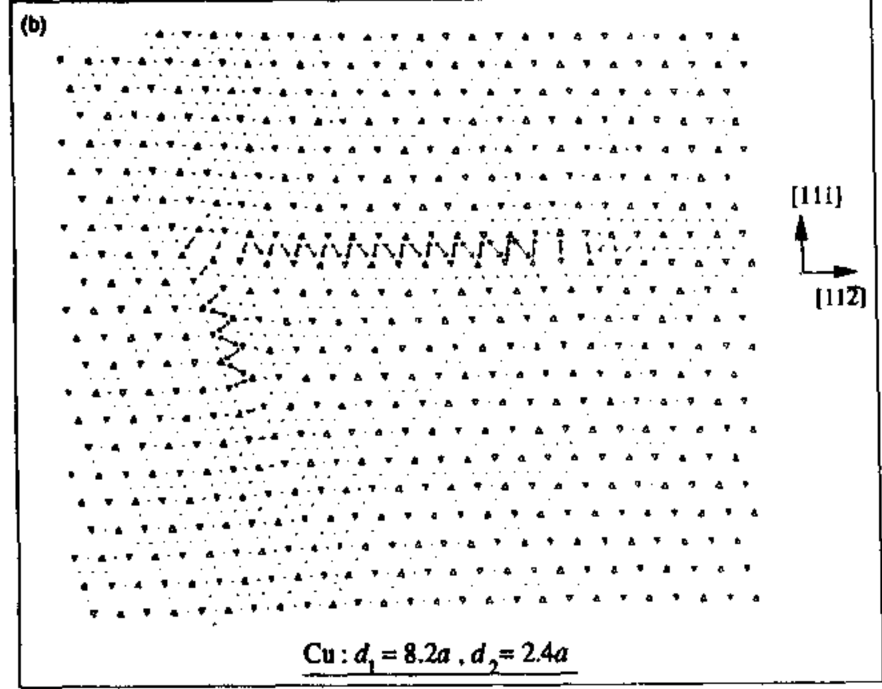


图 7-43　铜中两个相邻的(1$\bar{1}$0)面原子位置的投影：(a)60°全位错的分解和(b)Lomer-Cottrell 位错。位错线垂直于纸面。在(a)图中，左边和右边的部分位错的伯格斯矢量与位错线的交角分别为 30°和 90°。在图(b)中，两个伯格斯矢量为 $\boldsymbol{b}$=1/6[11$\bar{2}$]和 1/6[$\bar{1}$12]的纯刃 Shockley 部分位错分别躺在(111)和(11$\bar{1}$)面上。压杆位错的 $\boldsymbol{b}$=1/6[110]。箭头表示在每一个箭头末端的原子对的位移差；越过堆垛层错时，这一差值是常数[见 7.1.4 节和 Vitek(1974)，Duesbery(1989)]。在图(a)它们表示纯刃[11$\bar{2}$]组分，在图(b)它们同时表示[11$\bar{2}$]和[$\bar{1}$12]组分(Gao 和 Bacon，1992)

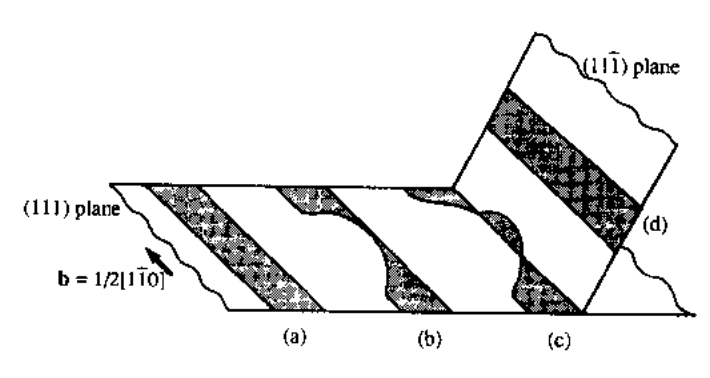


图 7-44　分解的螺位错以形成束集来交滑移的四个阶段(a)—(d)。在(b)阶段发生了束集，在(c)阶段开始交滑移

滑移过程的设想步骤。在这一个例子中，一个 $\boldsymbol{b}=1/2[1\bar{1}0]$并在(111)滑移面上扩展的位错，在平行于$[1\bar{1}0]$方向的一小段位错线发生束集，此束集段为纯螺位错。接着，束集段在$(1\bar{1}1)$面上分解，最终整个位错交滑移到此面上。由于束集是不稳定的，它的形成很可能得到应力的帮助，例如当位错受阻于障碍物时，也可能得到高温的帮助，因为热激活增加形成束集核的几率。当 d 小即 γ 高时束集的几率也较高。因此，f.c.c.金属中位错以交滑移克服障碍物的难易程度是应力，温度和 γ 的敏感函数。

• p. 460 •

位错发生分解的另一后果是它们交互作用的能力以及在塑性变形时形成阻碍位错进一步运动的障碍物。这导致逐渐的应变硬化。有几种可能的反应产物存在，但最重要的是 Lomer 和 Lomer-Cotrell 位错。首先考虑在两个相交的{111}面上滑移的全位错间的交互作用。每个面有三种可能的 1/2〈110〉伯格斯矢量(图 7-41)，因此，包括与它们符号相反的伯格斯矢量在内，有 36 种交互作用要考虑。其中，按 Frank 判据(第 7.3.2节)，两个具有平行且反号的伯格斯矢量的位错是非常吸引的，两个具有平行且同号的伯格斯矢量的位错是非常排拆的。其余的情况中，有四种特别有趣的，因为它们互相吸引但反应生成的位错却都不能在所讨论的两个滑移面上滑移(Lomer，1951)。例如(111)面上一根 $\boldsymbol{b}=1/2[\bar{1}10]$的位错可以和

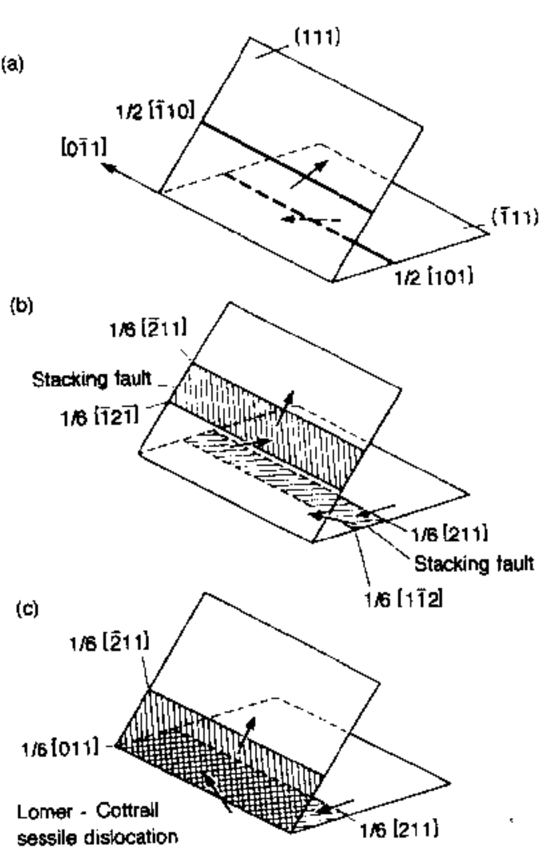


图 7-45　Lomer-Gottrell 不动位错的形成(Hull 和 Bacon，1984)

另一根$(\bar{1}11)$面上 $\boldsymbol{b}=1/2[101]$的位错相互作用(见图 7-45a)生成一根 $\boldsymbol{b}=1/2[011]$的位错。反应后弹性能降低了 50%，但这根 Lomer 位错却不能在(111)和$(\bar{1}11)$面上滑动。它还会进一步通过如下反应分解成在两个面上的两个内禀层错带(Cotrell，1952)：

$$1/2[011] = 1/6[211] + 1/6[011] + 1/6[\bar{2}11] \tag{7-78}$$

• p. 461 •

按照 Frank 判据，这一反应是有利的。反应后的位错排列组态如图 7-45(c)所示，图中显示

位于两层错的交接处 $\boldsymbol{b}=1/6[110]$ 的位错。这种位错(形象地)称为压杆部分位错[1]。图 7-45(b)也说明即使(a)中的两根全位错在互相反应之前就分解了,仍可以产生相同的结构,因为两个领头 Shockley 部分位错可有非常有利的反应

$$1/6[1\bar{1}2] + 1/6[\bar{1}2\bar{1}] = 1/6[011] \tag{7-79}$$

压杆部分位错的伯格斯矢量垂直于位错线且不在两相邻层错所在的{111}面上。所以它不能在这些面上滑动,也不能在自己的滑移面(100)上滑动而不产生高能量的层错。所以说它是不动的。按照 Frank 判据,该不动位错与未反应的两个 Shockley 部分位错间存在排斥力,这三个部分位错形成一个稳定的、不动的组态。它成为位错在两个{111}面进一步滑移的很强的障碍,这就是著名的 Lomer-Cottrell 阻塞。虽然在图 7-45(c)把两个层错带画成相同的宽度,但弹性理论和计算机模拟显示,这个阻塞实际是不对称的,两段层错带宽度比约为 3.8(Korner 等,1979;Bonneville 和 Douin,1990;Gao 和 Bacon,1992)。对 Cu 计算出的结构绘于图 7-43(b)中。另外还应注意到在从 Lomer 组态转变到 Lomer-Cottrell 组态时,能量变化并不像按照 Frank 判据所显示的总是负的(Saada 和 Douin,1991)。

7.6.2.2 其它位错

上节所述的内禀层错是由一个 Shockley 部分位错在{111}面上滑移产生的。同样的层错也可以通过从{111}面……ABCABC……堆垛序列中失去一层而产生。例如,……ABCACABC……的堆垛顺序可以通过在完整堆垛中抽去 B 层,并将它邻近的晶体移入所产生的空间来形成。如果这个堆垛层错仅占一个{111}面的一部分,它必定被有 B 位置原子层的完整晶体所包围。这一层就等价于刃位错的多余半原子面(图 7-1),所以这一层错就被伯格斯矢量垂直于层错面的 $\boldsymbol{b}=1/3\langle111\rangle$ 的刃位错所包围,这种位错就是 Frank 部分位错,它是不动的,因为它的伯格斯矢量的性质,使得它一旦发生滑移就会产生不稳定的高能量堆垛层错。

• p. 462 •

如果在完整堆垛序列中插入一层{111}面将会产生不同的层错。例如,在 A 层和 B 层间插入一层原子,它必然占据 C 位置,产生不同于内禀层错的堆垛序列…ABCACBCAB…。这种加入额外物质而产生的外禀层错的能量与内禀层错的相似,因为这两种情况的层错都仅分隔两层而非三层面。外禀层错终止在完整晶体的地方,插入的原子面等效一根 $\boldsymbol{b}=1/3\langle111\rangle$ 的刃位错的多余半原子面,这同样也是一根 Frank 部分位错。虽然 Frank 部分位错是不能滑动的,但它可以通过吸收或放出点缺陷来攀移。

一个封闭的包围了堆垛层错的 Frank 部分位错环可以通过一小片空位的崩塌而产生;这些空位片可由快淬引起的局部过饱和空位或高能粒子辐照形成的联级位移引起。习惯上称这为负 Frank 位错。正 Frank 位错可由辐照损伤产生的间隙原子密排片的沉积而形成。这两种情况的堆垛层错均可通过下列位错反应而消除。考虑如图 7-46(a)示意表示的在(111)面上由空位"去掉"了一块 C 层面积而形成的空位环,它的 $\boldsymbol{b}=1/3[111]$。如果层错上面的原子相对于下面的原子移动,使得 A→C,B→A,等等,此层错将会消失。这个

1)原文为 Stair-rod partial dislocation、Stair-rod 的意思是楼梯毯杆,指把地毯固定成台阶形的压杆,它正好处于两个面的交界处。——译者注

1/6⟨112⟩的位移可通过 Shockley 部分位错扫过层错面的运动来获得。Shockley 部分位错可以有躺在层错面上的三种 1/6⟨112⟩矢量的一种，并可以按如下的形式与 Frank 部分位错反应生成一个全位错

• p. 463 •

$$1/6[11\bar{2}] + 1/3[111] = 1/2[110] \tag{7-80}$$

反应生成的全位错环如图 7-46(b)所示。对于间隙原子环，需要有两个 shockley 部分位错才能消除外禀层错。参看图 7-46(c)，一根部分位错在插入层下滑动，使 B→A，A→C 等，留下一个内禀层错，而另一根部分位错在插入层上扫过后得到与空位环情况一样的结果。在(111)面上一个可能的反应是

$$1/6[\bar{1}2\bar{1}] + 1/6[\bar{2}\bar{1}\bar{1}] + 1/3[111] = 1/2[110] \tag{7-81}$$

间隙全位错环如图 7-46(d)所示。这样形成的全位错的棱柱环可以在它们的棱柱滑移面上滑移，得到新的位置和取向。

(7-80)和(7-81)式的反应仅在层错能足够高的情况下才可发生，因为层错的消除依赖于热力学条件是否会导致 Shockley 部分位错形核和它在堆垛层错面上传播。一个必要的条件是 Frank 部分位错环及与其相连的堆垛层错的能量比全位错环的能量高，即消除层错后能量降低。用简单的弹性理论计算半径为 R、核半径为 r_0 的圆形位错环的能量，结果表明，如满足

$$\gamma \geq \frac{\mu a^2}{24\pi R}\left(\frac{2-\nu}{1-\nu}\right)\ln\left(\frac{2R}{r_0}\right) \tag{7-82}$$

的关系则消除层错的反应在能量上是可行的(Hull 和 Bacon，1884)。取 $a=0.35\text{nm}$，$R=10\text{nm}$，$\mu=40\text{MPa}$，$r_0=0.5\text{nm}$ 及 $\nu=0.33$，则临界堆垛层错能约为 60mJm^{-2}，$R=10\text{nm}$ 这个数值接近于电子显微镜下可以分辨的环的最小尺寸，所以对于 γ 大于临界值的金属，极少观察到这种层错环。

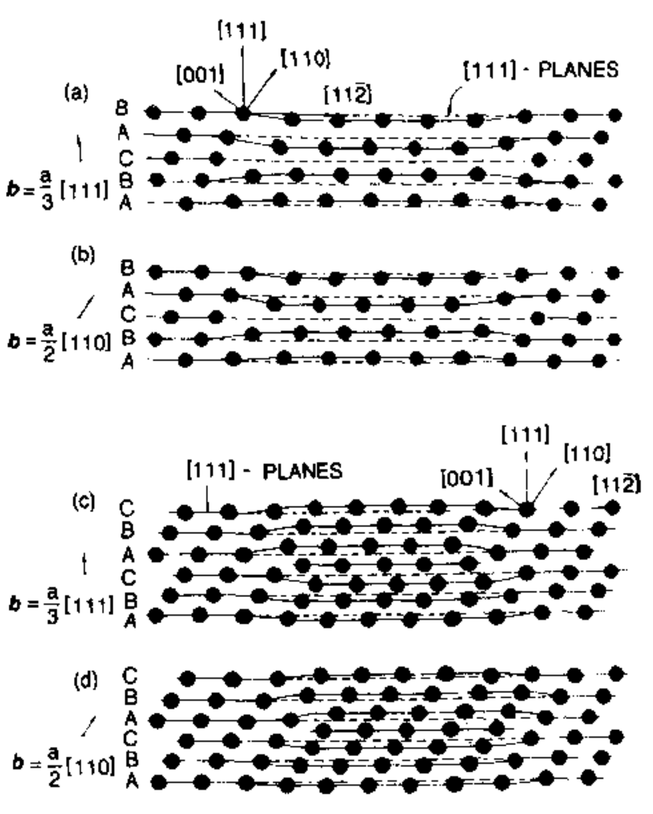


图 7-46 (a,c)面心立方金属的(111)面上空位型和间隙型 Frank 部分位错环的原子结构，(b,d)由消除层错反应形成的全位错环(Ullmaier 和 Schilling，1980)

(7-82)式的条件是以初始态和终态能量差值来考虑的，它并不一定是消除层错的充分条件，因为它忽略了 Shockley 部分位错的形核能垒。随着通过吸收点缺陷环不断长大，它将变得越来越不稳定，但如果 Shockley 部分位错形核能与 R 无关，则无法达到消除层错的平衡态。形核的几率随温度的升高及内、外应力源的存在而增加，但现在还没有支配消除层错环的简

单规律。

在淬火和辐照的金属中还观察到另一种位错排列组态，它是由在四个{111}面上的内禀层错构成的四面体，沿四面体的棱边是1/6⟨110⟩类型的压杆位错。按前面的讨论，当一小片空位崩塌形成一个 Frank 部分位错环时，如果层错能足够低它就是稳定的。例如，在(111)面上的 Frank 部分位错环可以按如下反应分解成低能量的压杆位错和在与之相截的$(1\bar{1}1)$面上的 Shockley 部分位错

$$1/3[111] = 1/[101] + 1/6[121] \tag{7-83}$$

• p. 464 •

在另外两个$(\bar{1}11)$和$(11\bar{1})$面上也有类似的情况。如果不算层错的能量，上述反应在能量上是有利的。还发现在其它三个{111}面上的不全位错两两相吸，并沿三个交线形成另一组压杆位错，这种位错曾在上一节中描述过[见(7-79)式]。这样，就形成一个以{111}为面以⟨110⟩为棱边的完整的堆垛层错四面体。堆垛层错四面体主要在低堆垛层错能的金属如 Ag 和 Au 中发现。由于堆垛层错的形成而引起的能量增加使可能形成的四面体的尺寸有一极限值。如果层错能比较高，则 Frank 位错环是稳定的，或者它仅部分分解，结果形成一个截角的四面体。基于间隙位错环的层错四面体尚无一致的意见(Jenkins，1987)。

Thompson(1953)提出了一种方法把正四面体的几何关系与伯格斯矢量和层错联系起来，这种方法可以简化 f.c.c. 结构中位错反应的分析。Thompson 四面体标志法现已得到广泛使用(Nabarro，1967；Hirth 和 Lothe，1982；Hull 和 Bacon，1984)。

7.6.3 h.c.p. 金属

基面(0001)(见图 7-47)原子硬球排列情况和 f.c.c. 金属中的{111}面是一样的，这些面按照二重顺序…ABAB…堆垛和密堆的六方变体相一致，然而没有一种金属具有按硬球密堆时的理想点阵参数比 $c/a=(8/3)^{1/2}=1.633$。锰和钴接近此比值，但大多数金属的 c/a 值或者比理想值小，如钛：1.587；硼：1.568；或者比理想值大得多，如锌：1.856；镉：1.886。这是金属原子键合的方向性的结果，而它也将影响到位错的性质。最短的点阵矢量为$1/3\langle 11\bar{2}0\rangle$，因此可以预期，具有这样的伯格斯矢量的位错在基面上滑动。这一滑移系可以经常观察到，并且在某些 h.c.p. 金属例如 Be、Mg、Co、Zn 和 Cd 等是最有利的滑移系。然而，对另一些金属如 Ti 和 Zr 等，$\boldsymbol{b}=1/3\langle 11\bar{2}0\rangle$的位错在一阶棱柱面$\{10\bar{1}0\}$上的滑移最易发生。在多晶体金属中，基面和棱柱面滑移并不能提供足够的滑移方式以满足 von Mises 判据，即每个晶粒应能够产生塑性变形以适应由相邻的晶粒迫使它的形状改变。这要求五个独立的滑移系开动，而基面和棱柱面滑移各只能提供两个独立滑移系。因此，在这些金属的塑性变形中孪生和偶然开动的其它滑移

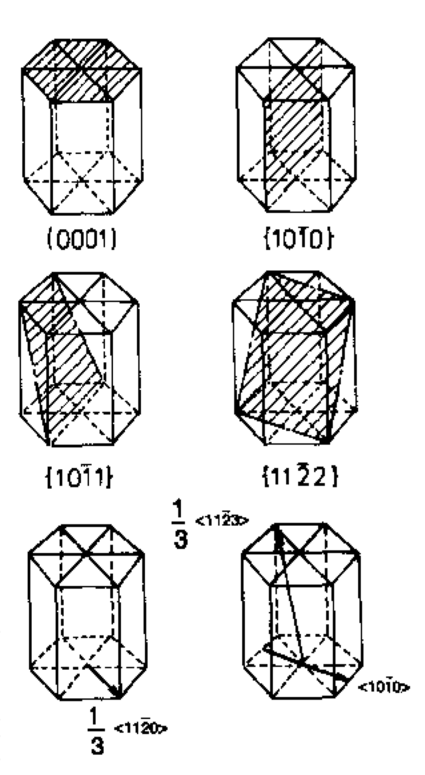


图 7-47 h.c.p. 结构的六角单胞以及一些重要的面和方向

系起重要作用(Yoo,1981)。

• p.465 •

滑移行为的复杂性表明,具有 $b=1/3\langle 11\bar{2}0\rangle$ 的全位错在基面上扩展时和在棱柱面上扩展时它们的心部结构在形态上是各不相同的。前一种可以用和 f.c.c. 金属中的分解核心相同的理论来解释(见 7.6.2 节)。按硬球模型,不影响完整堆垛顺序的最近邻关系的基面堆垛层错有三种。其中两种是内禀层错,习惯上称之为 I_1 和 I_2。I_1 是这样产生的:抽去一层基面原子面产生能量很高的层错,再由此层错上部的晶体滑移 $1/3\langle 10\bar{1}0\rangle$ 以降低能量。这些过程中的堆垛序列变化是:

$$\text{ABABABABA}\cdots \rightarrow \text{ABABBABA}\cdots \rightarrow \text{ABABCBCB}\cdots(I_1) \tag{7-84}$$

I_2 层错是在完整晶体中滑移 $1/3\langle 10\bar{1}0\rangle$ 而产生的:

$$\text{ABABABAB} \rightarrow \text{ABABCACA}\cdots(I_2) \tag{7-85}$$

这可由图 7-48a 计算的 Mg 的 γ 能表面图来说明。在此图中,相对于原点的层错矢量是 $1/6[11\bar{2}0]+1/6[1\bar{1}00]=1/3[10\bar{1}0]$。外禀层错(E)是由插入一层额外原子面而产生的:

$$\text{ABABAB}\cdots \rightarrow \text{ABABCABAB}\cdots(E) \tag{7-86}$$

• p.466 •

这些层错引入了一薄层 f.c.c. 金属的堆垛(ABC),并且对于堆垛层错能 γ 的主要贡献来自次近邻原子面堆垛顺序的改变。因此,$\gamma_E \approx 3/2\gamma_{I_2} \approx 3\gamma_{I_1}$。基面 γ 的确切实验估算值几乎没有,但 Legrand(1984)的紧束缚计算表明它的值在 15～900mJ • m^{-2} 范围。没有直接的实验证据表明棱柱面上存在稳定的层错,但按紧束缚估算及使用对势和多体势进行计算机模拟的结果(Bacon 和 Liang,1986;Vitek 和 Igarashi,1991)指出,在一些金属中可能存在层错矢量为 $1/6\langle 11\bar{2}x\rangle$ 的亚稳层错,其中 $x\approx 0.7\sim 0.9$。图 7-48(b)中计算的 Mg 的 γ 表面图证明了这一情况。

这样,对于有利滑移系为 $1/3\langle 11\bar{2}0\rangle(0001)$ 的金属,情况与面心立方金属中的 $1/2\langle 1\bar{1}0\rangle\{111\}$ 滑移相似,它们的临界分切应力比较低($\leq$1MPa),并且全位错可分解成两个以 Shockley 部分位错为边界的 I_2 堆垛层错带。伯格斯矢量反应的形式为

$$1/3\langle 11\bar{2}0\rangle = 1/3\langle 10\bar{1}0\rangle + 1/3\langle 01\bar{1}0\rangle \tag{7-87}$$

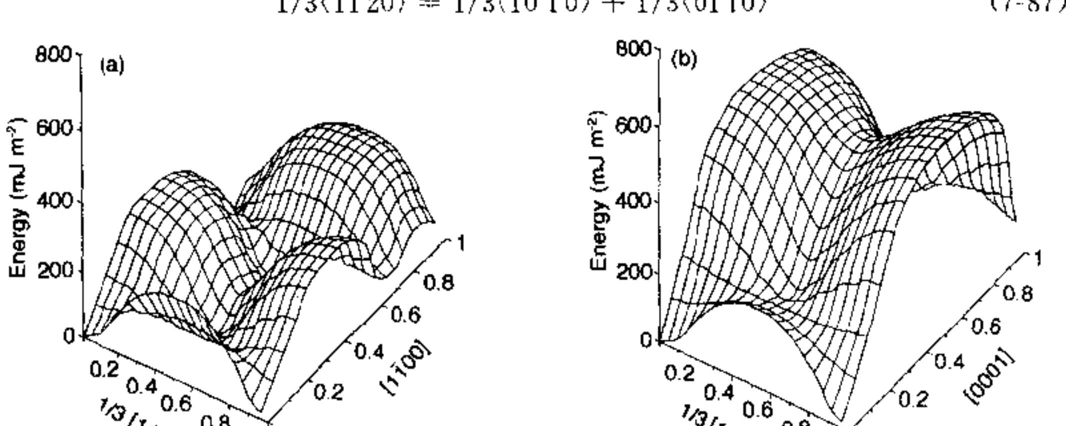


图 7-48 镁的 γ 表面的形状的计算结果(a)基面和(b)一阶棱柱面(Vitek 和 Igarashi,1991)

它们间的几何关系也同 f.c.c. 金属一样，即部分位错的伯格斯矢量与全位错伯格斯矢量夹角为±30°，以 b^2 给出的位错能量降低了 1/3。基面滑移的金属也可以被诱导在 $1/3\langle 11\bar{2}0\rangle\{1\bar{1}00\}$ 滑移系滑移，但 CRSS 要高 1～2 个数量级。这可由如下两种原因联合起来来解释：如果在(0001)面上已分解的位错要交滑移到 $\{10\bar{1}0\}$ 面上需要束集(见 7.6.2.1 节)；在棱柱面上没有低能量的堆垛层错。

更确切地说，是亚稳的棱柱面层错能量和基面内禀层错 I_2 能量的比值在起作用。当它较大时，$\boldsymbol{b}=1/3\langle 11\bar{2}0\rangle$ 的位错在(0001)面上具有宽的平面状的核心，在棱柱面滑移需要反复束集以阻止螺位错在基面上分解，所以 CRSS 比较高。镁就是这种情况的一个例子。当此比值接近于 1 或小于 1 时，位错在棱柱面上按如下反应分解：

$$1/3\langle 11\bar{2}0\rangle = 1/6\langle 11\bar{2}x\rangle + 1/6\langle 11\bar{2}\bar{x}\rangle \qquad (7\text{-}88)$$

变得更有利，此处 $x=0.7-0.9$(见前文)。计算机模拟(Vitek 和 Igarashi，1991)表明，即使核心在 $\{10\bar{1}0\}$ 上发生分解，螺位错仍可能在(0001)面上作有限的扩展，从而引起在棱柱滑移的金属中观察到的高的 CRSS(约≥10MPa)。这种结构可由图 7-49 中通过计算机模拟的钛的 $\langle 11\bar{2}0\rangle$ 螺位错核心结构来说明。有关核心结构的作用和 h.c.p. 金属中 $\langle 11\bar{2}0\rangle$ 滑移的交滑移机制的更详细的情况可参阅 Naka 等(1991)和 Couret 等(1991)的文献。

• p.467 •

伯格斯矢量为 $1/3\langle 11\bar{2}3\rangle$ 的位错的滑移(见图 7-47)已有广泛报道，尽管这仅在高应力下和其它更有利的滑移矢量不起作用的取向下发生。滑移面为 $\{10\bar{1}0\}$ 和 $\{11\bar{2}2\}$。伯格斯矢量是大的且核心的结构复杂。计算机模拟(Minonishi 等，1982a，b；Liang 和 Bacon，1986)表明这种位错可以在几个面上扩展，且在应力下运动可能引起微孪晶。因此，$\langle 11\bar{2}3\rangle$ 位错和形变孪生的重要过程之间可能有紧密的联系。一旦孪晶形核，位错还对其转播起作用。孪生位错是基体-孪晶界面上的台阶，这种界面在孪生的 CRSS 作用下移动。它们并不是前文中所定义的意义上的全位错，但是依赖于台阶高度和孪生方式，它们可以有非常宽的核并可在低的外加应力下滑动(Serra 等，1991)。

[0001]

[$\bar{1}$100]

图 7-49　钛中 $1/3[11\bar{2}0]$ 螺位错在棱柱面扩展的核的结构。位错垂直纸面并在棱柱面 $(\bar{1}100)$ 扩展。箭头指示由箭头连接的原子对的位移差的螺型分量(它垂直于纸面)(Vitek 和 Igarashi，1991)

和 f.c.c. 金属中(7.6.2.2 节)的情况一样，高于平衡浓度的空位和间隙原子可以沉积成小片并形成位错环。但是在 h.c.p. 金属中情况复杂得多，因为尽管基面是密堆的，但在不同的晶体学平面上原子的相对密度随 c/a 值变化。而且，如前面讨论的，堆垛层错的稳定性也在变化。我们在这里从基面位错环开始讨论，仅考虑最简单的几何形态。

在单个基面例如 A 层上的空位沉积导致 B 层接着 B 层的堆垛，这种不稳定的高能状态可通过如下两种途径之一来避免。一种是与层错相邻的一层的堆垛改变，例如由 B 到

C,如图 7-50(a)所示。这与在层错下方伯格斯矢量为 $1/3\langle 10\bar{1}0\rangle$的 Shockley 部分位错滑移,再由层错上方另一个与之反号的 Shockley 部分位错滑移是等价的。例如,伯格斯矢量反应式为

$$1/2[0001] + 1/3[1\bar{1}00] + 1/3[\bar{1}100] = 1/2[0001] \qquad (7\text{-}89)$$

生成不动的 Frank 部分位错环包围着前面描述的外禀(E)堆垛层错。在另一种机制中,单个 Schockley 部分位错扫过空位片,使其上的原子相对于下层原子位移 $1/3\langle 10\bar{1}0\rangle$。例如,伯格斯矢量反应式为

$$1/3[\bar{1}100] + 1/2[0001] = 1/6[\bar{2}203] \qquad (7\text{-}90)$$

这个不动的 Frank 部分位错环包围 I_1 型内禀层错(图 7-50b)。(7-89)反应产生的 E 型位错环可以由(7-90)反应转变成 I_1 型,由于 γ_E 约是 γ_{I_1}的三倍,所以,可以认为 $1/6\langle 20\bar{2}3\rangle$位错环是主要的。但是,这位错能量正比于 b^2,而且,类似于 f.c.c. 金属中消除位错环层错的情况,伴随(7-90)反应的总能量变化依赖于 γ 值和位错环的尺寸。所以此反应有一个临界的环尺寸,它可能受应力、温度和杂质含量等影响。在淬火或辐照金属中这两种形式的位错在实验中都观察到(Eyer 等,1977;Griffiths,1991)。

如图 7-50(c)所示的间隙原子在基面层沉积会产生一个 E 型层错,它被伯格斯矢量为1/2[0001]的 Frank 部分位错环包围。同样,如果位错环足够大,它可以通过一个 Shockley 部分位错的形核与扫动按(7-90)反应转变成 I_1 型位错环。堆垛序列如图 7-50(d)所示。在经辐照后的镁、镉和锌中观察到伯格斯矢量为 1/2[0001]和 $1/6\langle 20\bar{2}3\rangle$的间隙型位错环。(Eyre 等,1977;Griffiths,1991)。在后两种金属中还观察到伯格斯矢量为[0001]的全位错环。它们是由双层间隙原子沉积而产生的。

• p. 468 •

只有当 $c/a>\sqrt{3}$ 时,基面原子密度才比皱折的棱柱面$\{10\bar{1}0\}$的高,这表明在镁中,基面层错的存在有助于基面空位和间隙原子位错环的稳定。但在诸如钛和锆的金属中,这些层错具有相对高的能量,不能想象有较大的基面位错环。因此,在锆中通过大剂量的辐照损伤产生了基面空位位错环的现象是令人惊奇的,其原因尚未了解(Griffiths,1991)。不

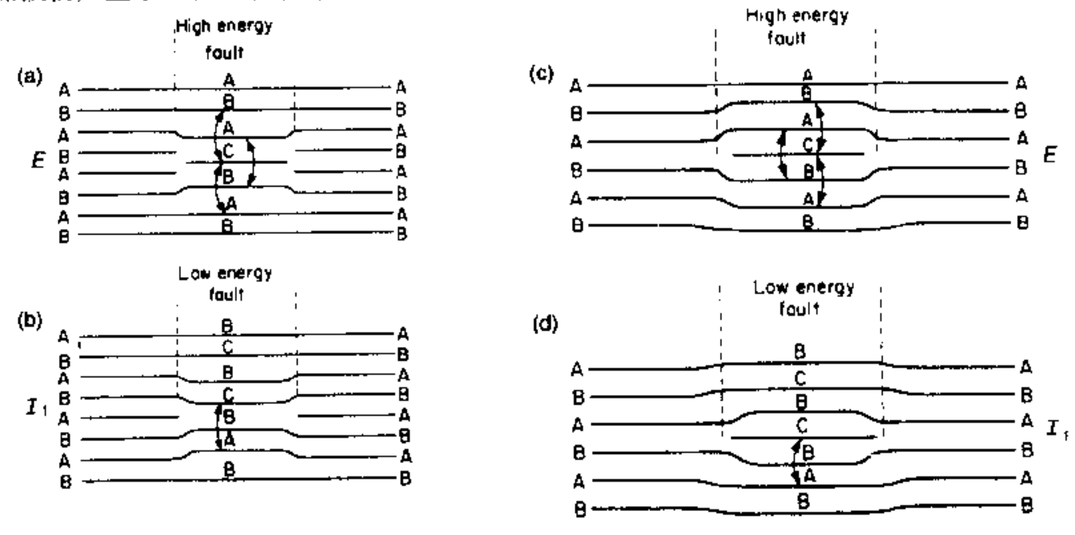


图 7-50 在 h.c.p. 金属基面上的(a,b)空位环和(c,d)间隙原子环经过两个可能的部分消除层错的反应后,基面堆垛次序的示意图(Berghezan 等,1961)

但如此，在辐照的钛和锆中，大多数间隙和空位位错环确实向棱柱面生长并具有全位错的伯格斯矢量 $1/3\langle 11\bar{2}0\rangle$[例如，参看 Griffiths(1991)；Phythian 等，(1991)]。它们躺在[0001]晶带的面上，与纯刃型$\{11\bar{2}0\}$取向夹角高达 30°。$\{11\bar{2}0\}$既非宽间距也非密排的面，人们相信，点缺陷最初是作为单层环沉淀在$\{10\bar{1}0\}$棱柱面上的。结果产生的堆垛层错有很高的能量，如果位错环很小，可通过切变来消除，伯格斯矢量反应类型为

$$1/2\langle 10\bar{1}0\rangle + 1/6\langle \bar{1}2\bar{1}0\rangle = 1/3\langle 11\bar{2}0\rangle \tag{7-91}$$

实际观察到这样产生的可动位错环可以拥有不同取向。

在 Bacon(1991)的书中可以找到许多有关 h. c. p. 金属中位错及其它缺陷的文章。

7.6.4 b. c. c. 金属

• p. 469 •

体心立方金属(如铁、钼、钽、钒、铬、钨)沿密排方向⟨111⟩滑移，伯格斯矢量为 $1/2\langle 111\rangle$，晶体学滑移面为{110}、{112}和{123}。三个{110}面、三个{112}和六个{123}面相交均沿同一个⟨111⟩方向，使得螺位错有可能在外加应力有利的这些晶面间移动。因此，滑移线常呈波浪状而难以确认，并且，表观滑移面随成分、晶体取向、温度和应速率而变化(Christan，1983)。已经发现，同样取向的单晶在单轴压缩和拉伸时的滑移面有可能不同。换言之，存在滑移的非对称性，同一个滑移面上沿某方向的 CRSS 与其反方向的不相同。当外加应力能使位错在{112}面上沿孪生方向运动，而不是在反孪生方向上运动时，滑移更易进行，即使实际的滑移面不为{112}时也是这样。在低温形变金属的电镜照片中可以见到长的螺位错，这暗示非螺位错有更强的活动性，并且如同在 h. c. p. 金属中的一样，螺位错支配了滑移的特性。

在实验中没有观察到 b. c. c. 金属的堆垛层错，而且容易发生交滑移的现象表明层错会具有很高的能量。这点由计算机计算的 γ 表面图(Vitek，1974；Harder 和 Bacon，1986)所证实，计算结果表明没有亚稳层错。图 7-51 给出对钼中的{110}和{112}面计算的 γ 表面的例子。因此，位错的简单分解模型是不适当的，我们的许多关于核心结构及其行为的知识来自计算机模拟。计算机模拟表明伯格斯矢量为 $1/2\langle 111\rangle$的螺位错有一个非平面特

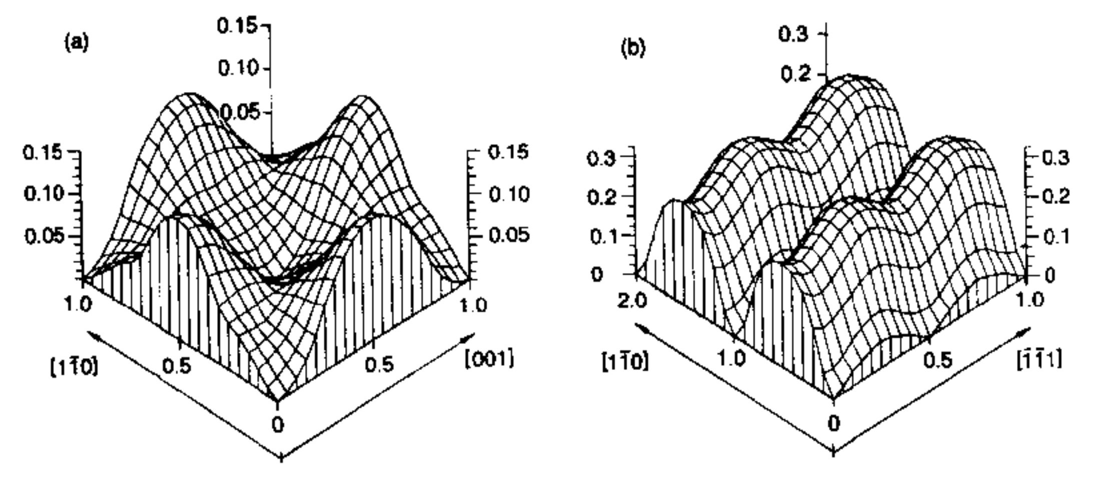


图 7-51　钼的 γ 表面的形状的计算结果(a)(110)面和(b)(112)面。能量单位是 eV Å^{-2}(≡1.6J·m^{-2})(Harder Bacon，1986)

征的核心。图 7-52(a)和(b)给出了一根 1/2[111]螺位错的两种等价原子组态的例子。原子的位置投影于(111)面上,{110}和{112}面的迹的取向表示在图 7-52(c)上。唯一不能忽略的原子位移是平行于位错线[111]的位移。对于如(7-20)式的各向同性弹性解,箭头会呈现完全的径向对称。在原子模型中,位移集中在三个相交的{110}面上,每个面都包含一个由 1/6[111]位移产生的不稳定层错。尽管 1/2[111]位错扩展成三个 1/6[111]核心,这些分位错(fractional dislocation)和 Shockley 部分位错不同,它们并不是稳定的堆垛层错的边界。对位移的仔细研究(Vitek,1974)显示,分位错的核心也作非对称扩展,但只在三个{112}面的孪生方向上扩展。这是引起前述的滑移不对称性的原因。

• p. 470 •

把应力施加到模型晶体上发现,核心的结构在滑移发生之前已发生变化(Vitek 和 Yamaguchi,1981)。例如,增加$(\bar{1}01)$面上的切应力将会使图 7-52(a)中的螺位错向左方移动,$(\bar{1}01)$上的分位错会把核心向左扩展,另外两个则向核中心束集。当应力再增加,整个核心在$(\bar{1}01)$面上的滑动之前,$(0\bar{1}1)$面上的分位错消失并被$(\bar{1}10)$面上的分位错所代替。在反向的应力下,核心采取另一种不同的形式向右运动。尽管核的结构的精确变化取决于原子交互作用势,但仍然发现在纯切应力下,在{110}面上按前述的不对称方式滑移。而且,计算机模拟表明,螺位错核心对于具有不同的非切分量的应力的响应是不同的,这与实验中发现的压缩、拉伸效应非常吻合(Duesbery,1984 和 1989)。

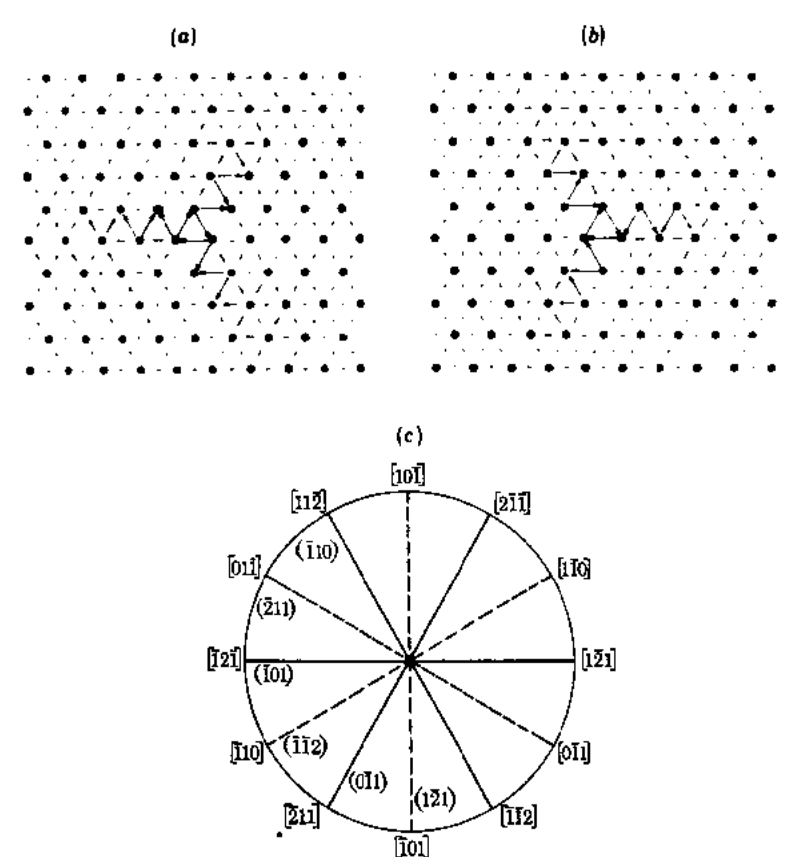


图 7-52 b.c.c. 中伯格斯矢量为 1/2[111]的螺位错(a)在(111)面上的原子位置和位移差(由箭头表示)。位移差的方向垂直于纸面。(b)另一种与(a)等价的组态。(c)[111]晶带的{110}和{112}面的取向(Vitek,1974)

• p. 471 •

另一方面，对非螺位错的类似研究表明，它们在{110}或{112}面上都具有平面状的核心，但不包含稳定的堆垛层错。与在 f.c.c. 和 h.c.p. 金属中的位错相似，它们对所加的非切应力不敏感，并可以在比螺位错低得多的 CRSS 下滑移。

b.c.c. 金属中的另一类全位错具有伯格斯矢量⟨001⟩。它们偶尔可以在位错网络中观察到，相信它们是由两个 1/2⟨111⟩全位错反应产生的，如

$$1/2[111] + 1/2[1\bar{1}\bar{1}] = [100] \tag{7-92}$$

对具有这样大的伯格斯矢量的刃位错的计算机模拟表明，恰好在半原子面之下的核心区域会产生很大的张力并引起原子键的断开，在此处产生微裂纹。因此，这种位错不大可能参与塑性变形，但是由于{100}是主解理面，它可能在裂纹形核中起作用。

人们相信，间隙原子和空位凝聚产生的位错环是在最密排的面{110}形核的，它的伯格斯矢量为 1/2⟨110⟩。这些部分位错与一个不稳定的高能层错相连，故在其长大的早期就通过下面两种反应之一使层错上下的面发生切动以转变为全位错(Eyre 和 Bullough，1965)

$$1/2\langle 110\rangle + 1/2\langle 001\rangle = 1/2\langle 111\rangle \tag{7-93}$$

$$1/2\langle 110\rangle + 1/2\langle 1\bar{1}0\rangle = \langle 100\rangle \tag{7-94}$$

(7-93)式反应中生成的位错的能量(即 b^2)较低，在很多金属中都观察到了具有这种伯格斯矢量的位错环。但是在 α 铁及其合金中，很大部分的位错环是⟨100⟩型的，这种令人有些意外的结果至今无法解释，而且它可能会对铁素体钢的空洞肿胀阻力有所贡献(Little 等，1980)。

7.6.5 离子晶体

这是一类很重要的固体，因为它们是在工程上应用越来越广泛的很多陶瓷材料的基础。和金属相比，离子晶体中的位错有不同的特点，它们伴生有电荷效应。这是键合的离子本性所固有的。它对陶瓷材料塑性的影响详见本丛书第 11 卷第 7 章 7.4 节。所以，我们在这里只简单介绍位错的一些基本特征。举例而言，我们考虑 NaCl，它具有图 7-53(a)所示的盐岩结构。Bravais 点阵为 f.c.c.，且晶体在每一个阵点上有一个正负离子对，离子对中一个位于 0,0,0，另一个位于 1/2,0,0。每个阴离子有六个最邻近的阳离子，反之亦然。

引起滑移的位错的伯格斯矢量是最短的点阵矢量 1/2⟨110⟩。尽管在高应力和(或)高温下偶尔也有{111}和{112}面上发生滑移，但主滑移面是{110}。螺位错的交滑移只能向非{110}面进行，因为某个确定的{110}面上只有一个⟨110⟩方向。

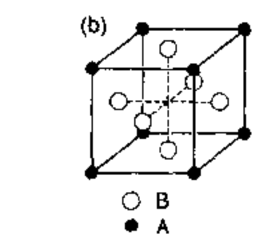


图 7-53 (a)NaCl 结构和(b)具有 $L1_2$ 有序结构的 AB_3 合金

• p. 472 •

图 7-54 表示伯格斯矢量为 1/2[110]滑移面为(1$\bar{1}$0)的纯刃位错在(001)上的露头。{110}面具有 2 重顺序的堆垛，半原子面实际上由两个附加的半原子面构成。在纸面以下的离子按图 7-54(a)和(b)中所示的形式交替出现。此图说明，位错在(001)面的

露头处伴有有效电荷，如果在(a)中有效电荷为$-q$，那么在(b)中一定是$+q$。由以下的讨论很容易得出$q=e/4$，其中e是电子电量。在完整晶体任意立方体中，若它各个角上的离子是同号，如图7-53(a)所示，则此种符号的离子在数目上将比其反号的离子多一个。可以把这个多余的电荷$\pm e$看作是每一个角上的离子都有$\pm e/8$的有效电荷。在具有相等数目正和负离子的立方体中，正和负的角互相中和。将图7-54(a)中的位错看成位于一块以{100}面为边界的晶体ABCD中。四个角位置A，B，C，D的有效电荷为$(+e/8-3e/8)=-e/4$，所以(001)面上的净有效电荷就是$(-e/4-q)$。如果除去一单层离子露出新表面A'B'C'D'[图7-54(b)]，则除去了16个负离子和15个正离子，即除去$-e$，净有效电荷变成了$(-e/8+3e/8+q)$。由于初始态的电荷必须等于最终态的电荷再加上除去的电荷

$$-\frac{e}{4}-q=\frac{e}{4}+q-e \tag{7-95}$$

所以$q=e/4$。对于位错在{110}面上露头的情况也得同样的结果。

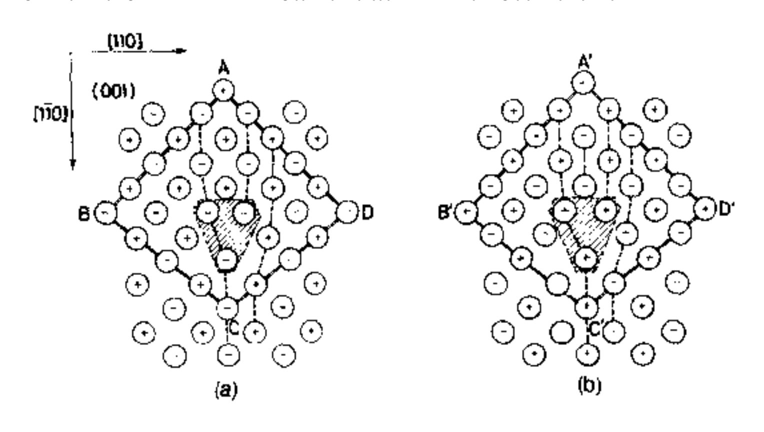


图7-54 氯化钠结构中的刃位错，Na^+阳离子以+号表示，Cl^-阴离子以－号表示。(a)离子在(001)表面的排列，(b)去掉一个表面层后的排列(Amelinckx，1979)

当纯刃位错在它的$(1\bar{1}0)$滑移面上滑动时，没有发生平行于位错线的原子位移，于是露头点的有效电荷不会改变符号。同理，在刃位错上的弯结不产生有效电荷。如果刃位错攀移，比如通过移去图7-54(a)中半原子面底部的负离子来攀移的话，那么其排列会变成图7-54(b)的镜面映像的样子，于是露头点处的有效电荷改变符号。因此，割阶带有有效电荷，这可由在图7-55中两个高度为1原子间距的单位割阶的描述来说明。最下面一排离子有$-e$的多余电荷，它是两割阶所携带的有效电荷。这样，一个割阶上带有$\pm e/2$的电荷，它的符号取决于不完整排终端的离子符号，并且不会被带有整数电荷的点缺陷所中和。从静电学上看，带电荷的割阶互相吸引或排斥，仅当割阶为单位高度的偶数倍时才是中性的。当然，在两价的晶体如MgO中，有效电荷是这里讨论的两倍。

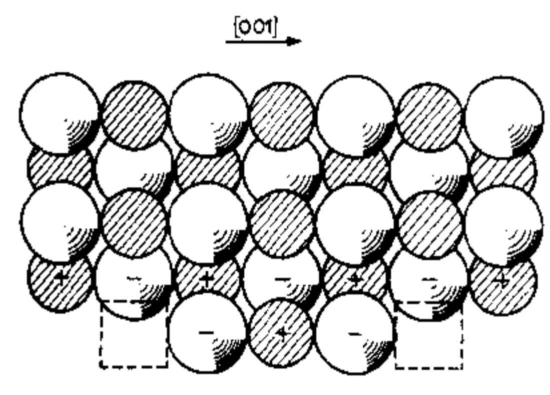


图7-55 图7-54所示的刃位错带割阶(方框所示处)时的多余半'原子'面(Amelinckx，1958)

· p. 473 ·

通常正离子和负离子空位的形成能不

同，结果，在一般情况下，割阶更有可能与具有较低能量的空位相邻。于是热力学平衡时，每单位长度位错都有有效电荷，尽管这会被晶体其余部分中带反号电荷的超额浓度空位所中和。

1/2⟨110⟩螺位错的电荷效应更为复杂。在每个特定的⟨110⟩方向上的离子都是同号的［见图 7-53(a)］，而鉴于原子的位移平行于伯格斯矢量，螺位错运动会引起平行于位错线的电荷的位移。因此，螺位错上的割阶与弯结都是带电荷的，每一种情况下的有效电荷均为$\pm e/4$。位错在{110}和{100}面露头处的有效电荷是$\pm e/8$。

导致优先出现{110}滑移的机制并不清楚。长期以来认为，滑移系取决于位错核内的静电交互作用的强度。对刃位错的计算机模拟部分地支持了这种观点(Puls 和 So，1980)，尽管不存在稳定的堆垛层错，位错核心仍在{110}上扩展到约 $6b$ 的宽度，因而包含了在不稳定层错边界的两个伯格斯矢量为 1/4⟨110⟩的分位错。在{100}面上不发生扩展而在{111}面上扩展也很小。但是，由于 1/2⟨110⟩刃位错的多余半原子面的底排离子在{100}和{111}滑移时都具有相同的符号，而在{110}面上滑移时符号交替变化，故在不是特别纯的晶体中刃位错与带电杂质间的交互作用也有可能是重要的影响因素。

图 7-17 示意地说明了 CRSS 有很强的温度依赖性。在高纯晶体中，这是由于在低温下位错的移动受为克服 Peierls 能垒的双弯结形核的控制，见 7.2.4 节的讨论。在高温下，这个能垒并不显著且线张力(见 7.3.2 节)决定了位错的拱弯。当存在其价不同于主体离子价的杂质时，它们可以控制中温的 CRSS。关于这一点，有两种机制，它们都基于这类杂质带电的本性(Kalman 等，1982，1984)。一个两价的金属杂质(电荷$+2e$)，会和一个处于 Na 离子位置的空位(电荷$-e$)联合以补偿其电荷。这个电偶极子使晶格产生四方畸变并和位错发生弹性交互作用(见 7.3.6 节)。因此，偶极子既可以通过在晶格中静止不动(低温下)又可以通过对位错产生拖曳力的迁移(中温下)来阻碍位错运动。另一种交互作用是前面所论述的静电作用，对不同的滑移面，其强度不同。这些影响因素的详细讨论可以在 Haasen 的著作(1985)中找到，而 Micheli 等的著作中(1985)对陶瓷中的位错结构给出了详尽的描述。

• p. 174 •

7.6.6 有序合金

近年来，有序合金引起很多的关注。这类合金中，与随机固溶体的排列相反，原子分别占据有序结构中各自的位置。这些合金所具有的性质，特别是关于高温机械行为，使得它们在许多应用领域有吸引力(见本丛书的第 6 卷第 6 章)。现在已经知道，这些特殊的性质是由位错核心的精细原子结构引起的。如同前一节一样，详细介绍对众多材料的现有状况的知识超出了这篇介绍性综述的范围。我们在这里仅介绍很重要的并且能说明核心的一系列特性的 $L1_2$ 超点阵结构。对 AB_3 成分的合金，$L1_2$ 结构的单胞如图 7-53(b)所示，这个单胞是以固溶体 f.c.c. 结构为基础的。其例子有 Ni_3Al、Ni_3Si 和 Cu_3Au。

在低温下，这些材料一般表现得类似于 f.c.c. 金属，其 CRSS 几乎与温度无关，但随着温度升高，CRSS 升高，屈服应力反常，而且如果有序-无序转变温度足够高的话，CRSS 达到一个峰值(对于 Ni_3Al 峰值在 800K 至 1000K 之间)。在拉伸和压缩时其峰值温度和 CRSS 是不同的，并且取决于加载轴的晶体学取向。滑移可以在⟨110⟩{111}和⟨110⟩{100}

滑移系发生，前者在峰值温度以下可以观察到，后者在峰值温度以上观察到，并倾向于呈波浪状(Pope 和 Ezz，1984；Stoloff，1984)。为了理解这些现象和位错性质间的关系，必须认识到在有序晶体中可能存在反相畴界(APB)。这些面缺陷把具有相同晶体结构和取向的畴分开，但在 APB 一侧的原子和另一侧类型不正确的原子相邻。这些条件比形成稳定堆垛层错的条件(见 7.6.2 节)限制性要少，层错中原子的近邻数目不正确，而 APB 可以发生在几个晶体学平面上。它们经常在无序-有序转变时有序畴的形核和长大并"非同相位"相遇时产生。而且，它们还可以通过在无序结构中完整伯格斯矢量[即 f.c.c. 点阵中的 $\boldsymbol{b}=1/2\langle110\rangle$(见 7.6.2 节)]位错的滑移产生。由于这一矢量不是 $L1_2$ 点阵[图 7-53(b)]的平移矢量，位错滑移后会在它后面留下一个 APB 面。

这在图 7-56a 和 b 中的{111}面和{100}面分别说明，图中显示两相邻面的原子排列。在(a)中，一层面移动 $1/2\langle110\rangle$ 将 X 移到 Y 并产生一个 APB，其中 A 原子处于最近邻位置。若由第二个 $1/2\langle110\rangle$ 位移完成点阵由 X 到 Z 的平移，就可以恢复原来的有序。对于(b)中的{100}面，X 到 Y 的位移并未使跨过 APB 的最近邻化学键发生改变，而次近邻的改变是对 APB 能的主要贡献。同样，第二个由 Y 到 Z 的位移恢复原来的有序。这样，$L1_2$ 结构中不论在{111}或是{100}面上运动的全位错均由一片 APB 连接起来的两根 $1/2\langle110\rangle$ 位错构成。这个超点阵的超位错的伯格斯矢量为 $\boldsymbol{b}=\langle110\rangle$。于是，这个超位错可以由一个 APB 层带连接起的一对 $1/2\langle110\rangle$ 超部分位错的形式滑移，它们在平衡时的间距由单位长度位错间的弹性斥力和 APB 能量(典型值为约 $10\sim100\text{mJm}^{-2}$)间的平衡所决定。

• p. 475 •

上面的 APB 的简单几何图形指出，{100}面上的 APB 能量比{111}面上的低。然而它的相对能量和这些边界的稳定性对不同合金各不相同，这种差异可能是普遍的。那么就产生这样的问题：为什么在低温至中温条件下以{111}⟨110⟩滑移为主？这必须进一步考虑在

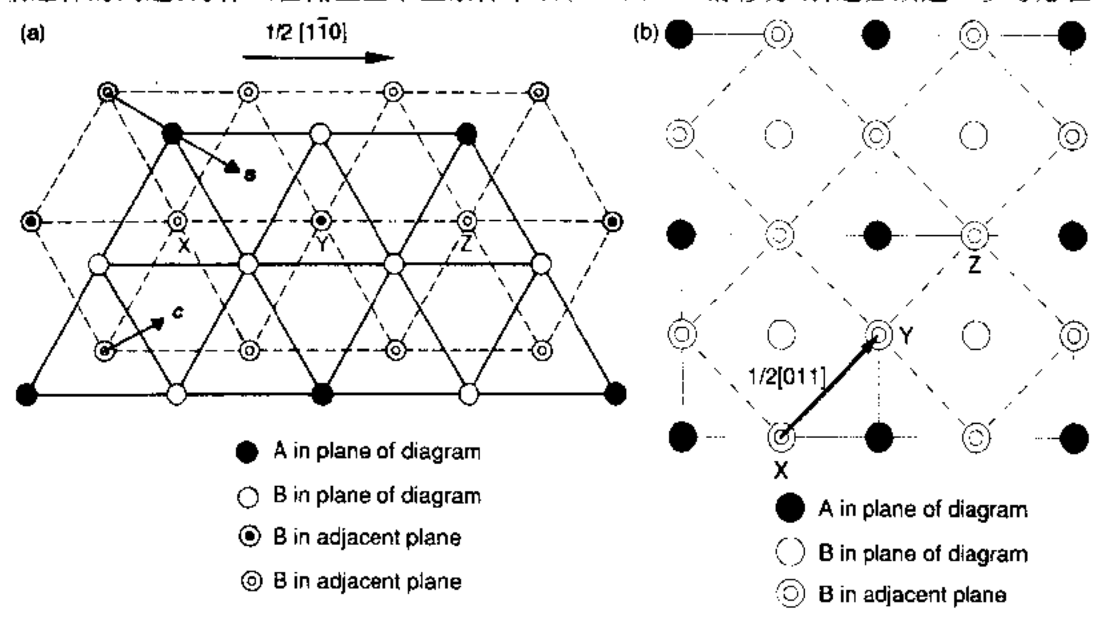


图 7-56　AB_3 超点阵中相邻两原子层的排列(a)(111)面和(b)(100)面

{111}面上的⟨110⟩超位错可能的核心结构,因为在这些面上除了APB以外尚有两种亚稳的层错可以存在。它们的平移矢量在图7-56(a)中记为**c**和**s**。矢量**c**是1/6⟨112⟩型,与无序的f.c.c.金属中的Shockley部分位错矢量相对应(见7.6.2节);它在超点阵中产生一种复合堆垛层错(CSF)。矢量**s**是1/3⟨112⟩型的,它产生一种超点阵内禀堆垛层错(SISF)。两种层错都有可能是稳定的,这取决于合金系。

这样在{111}面上的⟨110⟩位错就有四种基本形式。其中的三种说明于图7-57中。一种(图7-57a)包含两个1/2⟨110⟩超部分位错以及以它们为边界的稳定APB;第二种,见图7-57(b),每个超部分位错都分解为1/6⟨112⟩Shockley部分位错以及以它们为边界的稳定CSF;第三种,见图7-57(c),有稳定SISF带分隔开的两个1/3⟨112⟩超部分位错。第四种将会在这三种面缺陷都不稳定时产生,它仅包括单个的⟨110⟩超位错,图上没有画出。可以预期图7-57所示的三种位错在{111}面上都具有低的Peierls力,即高的迁动性。然而,⟨110⟩超位错的实际结构还取决于APB的稳定性和能量。如同在7.6.3节和7.6.4节讨论的h.c.p.和b.c.c.金属一样,螺位错是最重要的位错,而且通过计算机模拟已获得对其形态的较深入的见识。

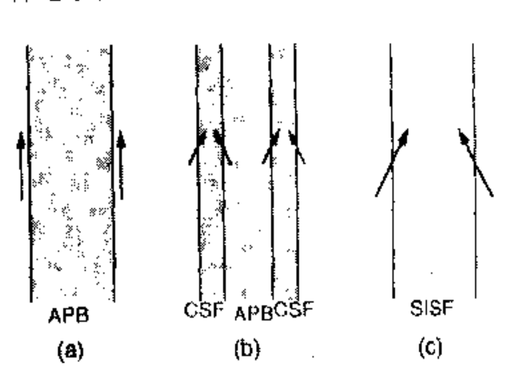


图7-57 在$L1_2$结构的{111}面上⟨110⟩螺型超位错的三种位错形式。箭头表示Burgers矢量

• p.476 •

在{100}面上具有稳定低能APB的合金中,1/2⟨110⟩螺型超部分位错的一些可能的核结构描绘于图7-58(a-c)中,其中超部分位错通过(010)面上的APB与其相伴的另一超部分位错(在图中没有绘出)相连。在图(a)和(b)中,CSF是稳定的,而且1/2⟨110⟩核心已在(111)或(1$\bar{1}$1)面上分解成两个Shockley部分位错。在图(c)中,CSF不稳定,位错核心主要地简单在两个{111}面上扩展。在所有情形中,超部分位错核心并不局限于在APB的(010)面上,并且它是不动的。这根位错仅在高应力下当核心发生束集以能够在(010)面上滑移时才可以运动,或者,在APB的拖曳下可以发生在(010)/(111)面或(010)/(1$\bar{1}$1)面上的交替运动时,该位错更有可能运动。

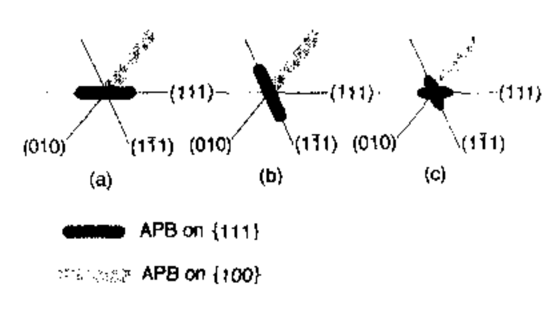


图7-58 在$L1_2$结构{100}面上低APB能的情况下,超部分位错核及它们相对于APB取向的描述(Duesbery,1989)

总之,当APB(或SISF)在{111}面上稳定时,⟨110⟩超位错可以图7-57所示的一种结构在这些面上稳定存在。这就使得在低温到中温下CRSS比较低。当温度升高时,热激活束集和超部分位错交滑移到{100}面会产生不动位错并增加CRSS。由在{100}的热激活交滑移引起对{111}面滑移的限制就是Kear-Wilsdorf阻塞的依据,这种阻塞是Kear和Wilsdorf(1962)提出的,它的详细的核心机制直到最近才被了解(Hirsch,1992)。多数$L1_2$

合金表现出这种行为。当{111}面上没有稳定的APB时,⟨110⟩螺位错是不动的(图7-58),仅在高应力下在热激活的帮助下才能引发运动。所以,在这种情况下CRSS随温度升高而降低。这些机理的更广泛的综述见Duesbery(1989),Umakoshi和Yamaguchi(1990)的论著以及本丛书第6卷第6章。

· p. 477 ·

其它类型的有序合金,例如立方B2结构,包括CsCl,NiAl和FeAl;六方的DO_{19}结构,包括Ti_3Al和Mg_3Cd等也很重要,并且呈现出引人注意的机械性能。它们的位错的核心结构同样也扮演了关键的角色,但是对它们并不如$L1_2$合金了解得那么多,更多的细节可查阅在前一段所引用的综述性文献。

7.6.7 共价晶体

虽然在某些如过渡族金属的金属材料中原子键合的方向性是一种重要的因素,但在共价键固体中,它才是最重要的。共价键合的本质对位错性质有强烈的影响,这一点已在与这些材料有关的领域如微电子学和先进陶瓷中受到很多注意。同前面几节一样,我们这里仅集中于一种最具有代表性的、很重要的也被广泛研究过的结构上。这种结构是金刚石、硅、锗等具有的金刚石立方结构,如图7-59所示。

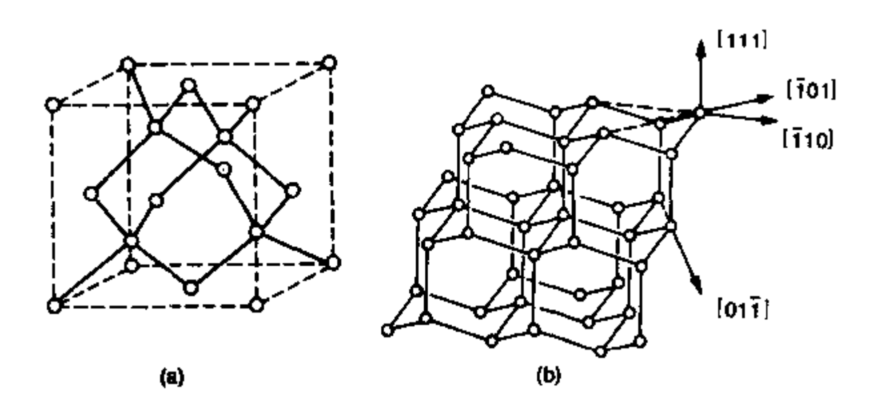


图7-59 (a)金刚石立方单胞。(b)显示四面体式键合和重要晶体学方向的结构图(Hull和Bacon,1984)

这种结构的空间点阵是面心立方,每个阵点有两个原子:一个在0,0,0,另一个在¼,¼,¼。在诸如GaAs等具有闪锌矿结构的固体中,阵点的两个原子是不同类的。每个原子与四面体的四个顶角最近邻原子键合,最短点阵矢量1/2⟨110⟩连接着次近邻的原子对。密排的{111}面具有六重堆垛排列AaBbCcAaBb…,如图7-60所示。具有相同字母,例如Aa,表示的相邻层的原子直接铺在另一层上。如果把这样一对原子层插入或抽出而产生的平面堆垛层错将不改变四面体式的键合。参考f.c.c.金属(7.6.2节),内禀层错的堆垛序列为AaBbAaBbCc……,而外禀层错

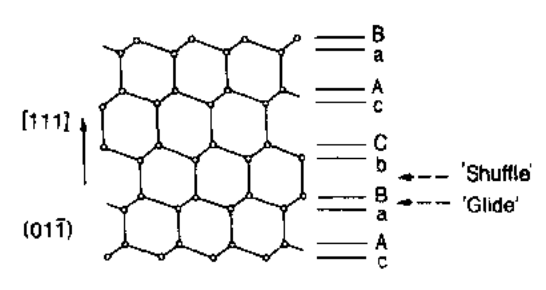


图7-60 金刚石立方点阵的(01$\bar{1}$)投影,显示(111)面的堆垛次序以及在文中定义的曳行和滑移面。(Hull和Bacon,1984)

为 AaBbAaCcAaBb……，而且内禀层错一样可以在不同字母的层之间，例如 b 和 C 层，发生1/6⟨112⟩平移而产生。这些层错维持了每个原子的四面体式的键合并具有适中的能量（在 Si 和 Ge 中约为 60mJ·m^{-2}）。相反，在同种字母的相邻原子层间形成的层错不能维持四面体式的键合，可以想象，它是不稳定的。

·p.478·

全位错的伯格斯矢量为 1/2⟨110⟩且在{111}面上滑移。它们通常沿⟨110⟩方向与伯格斯矢量成 0°或 60°，原因是在这些取向上核心能量相对地较低。考虑用（7.1.2 节）的切割操作形成的位错，可以区分两种类型的位错。切割可能是在不同字母的如 aB 或相同字母的如 bB 原子层间进行的。按照 Hirth 和 Lothe（1968）（见 Hirth 和 Lothe，1982），产生的位错分属于滑移态（glide set）或曳行态（shuffle set），如图 7-60 所示。两组的图示说明见图 7-61。显而易见，沿着核心每个原子由自由键形成悬挂键。

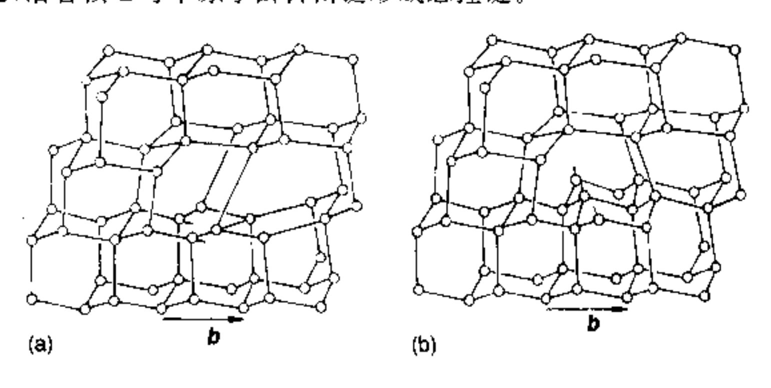


图 7-61　(a)滑移态和(b)曳行态 60°全位错(Hirth 和 Lothe，1982)

滑移态位错易发生分解并且核心是可滑动的。像 f.c.c. 金属中一样（7.6.2 节），全位错分解成由内禀层错分隔的两根 1/6⟨112⟩Shockley 部分位错。在很多单元素和化合物半导体中在 TEM 下已观察到这种分解状态。曳行态位错的分解却不这么简单，因为不存在低能量的曳行层错。它可以通过滑移型 Shockley 部分位错在一对相邻{111}层间的形核与滑动而发生分解。这将产生一滑移型的层错，其一边以一个 Shockley 部分位错为界，另一侧则与一列间隙原子或空位相邻，这取决于滑动层错是在曳行面之上或是之下。这种位错比滑移态位错的可动性要差，因为仅在曳行式滑移时核心内点缺陷列才发生运动。涉及点缺陷的吸收和放出的攀移可使曳行态位错转化为滑移态位错，反之亦然。滑移态位错可能占主导地位，但在条件有利时，如点缺陷存在或高应力下，会发生一部分曳行态位错。

·p.479·

用计算机计算模型晶体中位错核结构和能量表明，可以通过键的重构来降低能量，在键重构过程中，悬挂键与其它键发生重组，使所有原子大致保持四面体配位。对于 ***b*** 与位错线呈 30°的滑移态不全位错，这种情况示意地表示于图 7-62 中。在 CCCC 的悬挂键沿核心方向成对重新键合而发生了重构。曳行态核心则不易发生这种重构，因为非成对电子的轨道重叠得较少。由于一个原子可以与沿核心上它的近邻原子之一形成一个这样的键，当一列某个指向的重构键与另一相反指向的相遇时，将产生一个单独的悬挂键。这就是孤立子（Heggie 和 Jones，1982）或反相缺陷（Hirsch，1980）。在位错中的弯结可由重构的或未重构的台阶构成，其中之一可以通过吸收一个反相缺陷转变成另一种。

化合物半导体的情况更复杂。例如对于 GaAs，位于小写字母表示的面上的所有原子(图 7-60)是同类型的，而位于大写字母面上的原子是另一类型。这样，沿滑移态位错核心方向的重构对稳定 GaAs 中的位错不可能起决定作用，因为这需要在同种原子间发生如图 7-62 中 C—C，C—C，…那样的键合。尽管如此，经常可以见到分解的滑移态位错。另一个特点是，给定取向和伯格斯矢量的位错可以具有两种形式，因为多余半原子面尽头的核心既可终止在阴离子也可终止在阳离子处，如果要完全说明一个位错，必须给出这一信息，因为它会影响到位错的分解。

从本节的核心结构的描述可以推断，核心中键合的性质不仅会影响这些材料的机械性能，而且还会影响它们的电子的性能。这些方面在本丛书第 4 卷第 6 章以及 Hirch(1985)和 Alexander(1986)的著作有详细的综述。这个领域的许多最近的研究报道也可在 Robert 等(1989)的著作中找到。

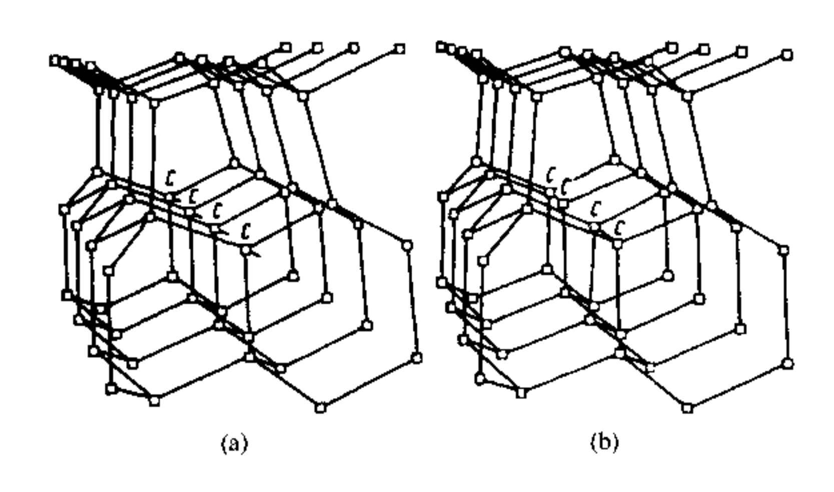


图 7-62 硅中的 30°滑移态部分位错的两种可能的核心的原子排列。(a)在 CCCC 原子发生悬挂键，(b)核心的重构(Marklund，1979)

7.7 结 语

• p. 480 •

正如本章中几次提到的那样，本文总的目的是提供一个对位错的介绍性描述，作为本丛书中其它关于材料科学与技术的章节的背景知识。就位错理论而言，还可以进一步处理，而且肯定会涉及更多的数学，但这不符合不想成为该领域专家的那些工程师和科学家的需要。本文引用的文献为那些想更深入研究的人提供了足够的资料。这篇综述的前2/3讲述了很多位错科学中的基本知识，并且我们试图在其中建立起支配位错性质的基本原理。在最后一部分中(7.6 节)，我们考察了特定的几类材料，它们有希望成为引起人们兴趣的主要材料，并且通过精心选择，我们试图说明在实际材料中位错的行为是怎样的。从这一节中可以清楚地知道每一种材料都必须按它自身的情况去考虑，虽然晶体结构和键合的性质对位错行为给出粗略的指示，但是核心的实际原子结构起了最重要的作用；对这

个问题的理解超出了7.3节至7.5节中使用的连续统方法的范围。稳定的平面层错的存在对核心结构起主要的影响，尽管某特定晶体的对称性和键合情况可用来说明层错可以存在，但并不能用于说明它们一定实际存在。在这个意义上，原了尺度的计算机模拟的新成就很有益处，这方面由 Duesbery(1989)作了深入的论述。

最后，本文未涉及晶态固体界面中包含的位错及位错与界面的反应。这是个大的也是重要的课题，这将在本卷第9章论述。

7.8 参考文献

Alexander, H. (1986), in: *Dislocations in Solids*, Vol. 7: Nabarro, F. R. N. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, Chap. 35.

Alshits, V. I., Indenbom, V. L. (1975), *Sov. Phys. Usp. 18*, 1.

Amelinckx, S. (1958), *Nuovo Cimento 7*, 569.

Amelinckx, S. (1979), in: *Dislocations in Solids*, Vol. 2: Nabarro, F. R. N. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, p. 66.

Amelinckx, S., Bontinck, W., Dekeyser, W., Seitz, F. (1957), *Phil. Mag. 2*, 355.

Bacon, D. J. (1969), *Scripta Metall. 3*, 735.

Bacon, D. J. (1985), in: *Fundamentals of Deformation and Fracture*: Bilby, B. A., Miller, K. J., Willis, J. R. (Eds.). Cambridge: Cambridge University Press, p. 401.

Bacon, D. J. (Ed.) (1991), "Defects in H.C.P. Metals", *Phil. Mag. A63 (5)*.

Bacon, D. J., Liang, M. H. (1986), *Phil. Mag. A53*, 163.

Bacon, D. J., Scattergood, R. O. (1974), *Phys. Stat. Sol. (a) 25*, 395.

Bacon, D. J., Barnett, D. M., Scattergood, R. O. (1978), *Prog. Mater. Sci. 23*, 51.

Bardeen, J., Herring, C. (1952), in: *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*. New York: Wiley, p. 261.

Berghezan, A., Fordeux, A., Amelinckx, S. (1961), *Acta Metall. 9*, 464.

Bilby, B. A. (1950), *Proc. Phys. Soc. A63*, 191.

Bilby, B. A., Bullough, R., Smith, E. (1955), *Proc. Roy. Soc. A231*, 263.

Bonneville, J., Douin, J. (1990), *Phil. Mag. A62*, 247.

Brown, L. M. (1964), *Phil. Mag. 10*, 441.

Brown, L. M. (1967), *Phil. Mag. 15*, 363.

Bullough, R. (1985), in: *Dislocations and Properties of Real Materials*. London: Inst. of Metals, p. 283.

Bullough, R., Foreman, A. J. E. (1964), *Phil. Mag. 9*, 315.

Burgers, J. M. (1939), *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetenschap. 42*, 293, 378.

Christian, J. W. (1983), *Metall. Trans. A14*, 1233.

Cochardt, A. W., Schoeck, G., Wiedersich, H. (1955), *Acta Metall. 3*, 533.

Cottrell, A. H. (1948), in: *Report of a Conference on the Strength of Solids*. London: The Physical Society, p. 30.

Cottrell, A. H. (1952), *Phil. Mag. 43*, 645.

Cottrell, A. H. (1953), *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*. Oxford: Oxford University Press.

Cottrell, A. H. (1975), *An Introduction to Metallurgy*, 2nd ed. London: Edward Arnold.

Couret, A., Caillard, D., Püschl, W., Schoeck, G. (1991), *Phil. Mag. A63*, 1045.

de Batiste, R. (1972), *Internal Friction of Structural Defects in Solids*. Amsterdam: North-Holland.

de Wit, G., Koehler, J. S. (1959), *Phys. Rev. 116*, 1113.

de Wit, R. (1960), *Solid State Phys. 10*, 249.

Duesbery, M. S. (1984), *Proc. Roy. Soc. A392*, 145 and 175.

Duesbery, M. S. (1989), in: *Dislocations in Solids*, Vol. 8: Nabarro, F. R. N. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, Chap. 39.

Duesbery, M. S., Vitek, V. (1985), *Mater. Sci. Eng. 72*, 199.

Eshelby, J. D. (1949), *Proc. Phys. Soc. 62A*, 307.

Eshelby, J. D. (1956), *Sol. State Phys. 3*, 79.

Eshelby, J. D. (1957), *Proc. Roy. Soc. A241*, 376.

Eshelby, J. D., Frank, F. C., Nabarro, F. R. N. (1951), *Phil. Mag. 42*, 351.

Eyre, B. L., Bullough, R. (1965), *Phil. Mag. 12*, 31.

Eyre, B. L., Loretto, M. A., Smallman, R. E. (1977), in: *Vacancies '76*. London: The Metals Society, 63.

Frank, F. C. (1949), *Physica 15*, 131.

Frank, F. C. (1951), *Phil. Mag. 42*, 809.

Frank, F. C., Read, W. T. (1950), in: *Sympos. on Plastic Deformation of Crystalline Solids*. Pittsburgh: Carnegie Inst. of Tech., p. 44.

Frenkel, J. (1926), *Z. Phys. 37*, 572.

Frost, H. J., Ashby, M. F. (1982), *Deformation Mechanism Maps*. Oxford: Pergamon Press.

Gao, F., Bacon, D. J. (1992), *Phil. Mag. A66*, 839.

Gavazza, S. D., Barnett, D. J. (1976), *J. Mech. Phys. Sol. 24*, 171.

Gosling, T. J., Jain, S. C., Willis, J. R., Atkinson, A., Bullough, R. (1992), *Phil. Mag. A66*, 119.

Griffiths, M. (1991), *Phil. Mag. A63*, 835.

Haasen, P. (1978), *Physical Metallurgy*. Cambridge: Cambridge University Press.

Haasen, P. (1985), in: *Dislocations and Properties of Real Materials*. London: Inst. of Metals, p. 312.

Harder, J. M., Bacon, D. J. (1986), *Phil. Mag. A54*, 651.

Head, A. K. (1953), *Proc. Phys. Soc. 66B*, 793.

Heggie, M., Jones, R. (1982), *J. Physique (Paris) 43*, C1-45.

Hirsch, P. B. (1980), *J. Microscopy 118*, 3.

Hirsch, P. B. (1985), in: *Dislocations and Properties of Real Materials*. London: Inst. of Metals, p. 333.

Hirsch, P. B. (1992), *Phil. Mag. A65*, 569.

Hirth, J. P., Lothe, J. (1982), *Theory of Dislocations*, 2nd ed. New York: John Wiley.

Hull, D., Bacon, D. J. (1984), *Introduction to Dislocations*, 3rd ed. Oxford: Pergamon Press.

Jenkins, M. L., Hardy, G. J., Kirk, M. A. (1987), *Mater. Sci. Forum 15–18*, 901.

Jesser, W. A., van der Merwe, J. H. (1989), in: *Dislocations in Solids*, Vol. 8: Nabarro, F. R. N. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, Chap. 41.

Johnson, W. G., Gilman, J. J. (1959), *J. Appl. Phys. 30*, 129.

Jordan, A. S., Caruso, R., Von Neida, A. R. (1980), *Bell System Tech. J. 59*, 539.

Kaganov, M. I., Kravchenko, V. Y., Natsik, V. D. (1974), *Sol. Phys. Usp. 16*, 878.

Kalman, P., Toth, A., Keszthelyi, T., Sarkozi, J. (1982), *Mater. Sci. Eng. 54*, 85.

Kalman, P., Toth, A., Keszthelyi, T., Sarkozi, J.

(1984), *Mater. Sci. Eng.* 64, 223.
Kear, B., Wilsdorf, H. G. F. (1962), *Trans. AIME* 224, 382.
Kirchner, H. O. K. (1981), *Phil. Mag. A* 43, 1393.
Kocks, U. F., Argon, A. S., Ashby, M. F. (1975), *Prog. Mater. Sci.* 19.
Korner, A., Schmid, H., Prinz, F. (1979), *Phys. Stat. Sol. (a)* 51, 613.
Kroupa, F., Price, P. B. (1961), *Phil. Mag.* 6, 243.
Legrand, B. (1984), *Phil. Mag. B* 49, 171.
Legrand, B. (1985), *Phil. Mag. A* 52, 83.
Leibfried, G. (1950), *Z. Phys.* 127, 344.
Liang, M. H., Bacon, D. J. (1986), *Phil. Mag. A* 53, 181 and 205.
Little, E. A., Bullough, R., Wood, M. H. (1980), *Proc. Roy. Soc. A* 372, 365.
Lomer, W. M. (1951), *Phil. Mag.* 42, 1327.
Loretto, M. H., Smallman, R. E. (1975), *Defect Analysis in Electron Microscopy*. London: Chapman and Hall.
Love, A. E. H. (1927), *The Mathematical Theory of Elasticity*. Cambridge: Cambridge University Press.
Marklund, S. (1979), *Phys. Stat. Sol. (b)* 92, 83.
Mason, W. P. (1968): in: *Dislocation Dynamics:* Rosenfield, A. R., Hahn, G. T., Clement, A. L., Jaffee, R. I. (Eds.). New York: McGraw-Hill. p. 487.
Meduoye, G. O., Bacon, D. J., Evans, K. E. (1991), *J. Crystal Growth* 108, 627.
Minonishi, Y., Ishioka, S., Koiwa, M., Yamaguchi, M. (1982a), *Phil. Mag. A* 45, 835.
Minonoshi, Y., Ishioka, S., Koiwa, M., Yamaguchi, M. (1982b), *Phil. Mag. A* 46, 761.
Mitchell, T. E., Lagerlof, K. P. D., Hener, A. H. (1985), in: *Dislocations and Properties of Real Materials*. London: Inst. of Metals, p. 349.
Mura, T. (1968), *Adv. Mater. Res.* 3, 1.
Mura, T. (1982), *Micromechanics of Defects in Solids*. Amsterdam: Martinus Nijhoff.
Nabarro, F. R. N. (1947), *Proc. Phys. Soc.* 59, 256.
Nabarro, F. R. N. (1952), *Adv. Phys.* 1, 269.
Nabarro, F. R. N. (1967), *The Theory of Crystal Dislocations*. Oxford: Oxford University Press.
Nabarro, F. R. N. (1984), in: *Dislocations in Solids:* Suzuki, H., Ninomiya, T., Sumino, K., Takeuchi, S. (Eds.). Tokyo: Univ. Tokyo Press, p. 3.
Naka, S., Kubin, K. L., Perrier, C. (1991), *Phil. Mag. A* 63, 1035.
Nowick, A. S., Berry, B. S. (1972), *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. New York: Academic Press.
Orowan, E. (1934), *Z. Phys.* 89, 605, 634.
Peach, M., Koehler, J. S. (1950), *Phys. Rev.* 80, 436.
Peierls, R. (1940), *Proc. Phys. Soc.* 52, 34.
Phythian, W. J., English, C. A., Yellen, D. H., Bacon, D. J. (1991), *Phil. Mag. A* 63, 821.
Polanyi, M. (1934), *Z. Phys.* 89, 660.
Pope, D. P., Ezz, S. S. (1984), *Int. Metall. Rev.* 29, 136.
Puls, M. P., So, C. B. (1980), *Phys. Stat. Sol. (b)* 98, 87.
Read, W. T. (1953), *Dislocations in Crystals*. New York: McGraw-Hill.
Roberts, S. G., Holt, D. B., Wilshaw, P. R. (Eds.) (1989), *Structure and Properties of Dislocations in Semiconductors*. Bristol: Inst. Phys., Conf. Ser. 104.
Saada, G., Douin, J. (1991), *Phil. Mag. Lett.* 64, 67.
Scattergood, R. O. (1980), *Acta Metall.* 28, 1703.
Seeger, A., Engelke, H. (1968), in: *Dislocation Dynamics:* Rosenfield, A. R., Hahn, G. T., Clement, A. L., Jaffee, R. I. (Eds.). New York: McGraw-Hill, p. 623.
Seeger, A., Donth, H., Pfaff, F. (1957), *Disc. Faraday Soc.* 23, 19.
Serra, A., Pond, R. C., Bacon, D. J. (1991), *Acta Metall. Mater.* 39, 1469.
Stoloff, N. S. (1984), *Int. Metall. Rev.* 29, 123.
Suzuki, H. (1962), *J. Phys. Soc. Japan* 17, 322.
Taylor, G. I. (1934), *Proc. Roy. Soc. A* 145, 362.
Teodosiu, C. (1982), *Elastic Models of Crystal Defects*. Berlin: Springer.
Thompson, N. (1953), *Proc. Phys. Soc. B* 66, 481.
Ullmaier, H., Schilling, W. (1980), in: *Physics of Modern Materials*. Vienna: IAEA, 301.
Umakoshi, Y., Yamaguchi, M. (1990), *Prog. Mater. Sci.* 34, 1.
Vitek, V. (1968), *Phil. Mag.* 18, 773.
Vitek, V. (1974), *Crystal Lattice Defects* 5, 1.
Vitek, Y., Igarashi, M. (1991), *Phil. Mag. A* 63, 1059.
Vitek, V., Yamaguchi, M. (1981), in: *Interatomic Potentials and Crystalline Defects:* Lee, J. K. (Ed.). New York: Metall. Soc. AIME, 223.
Volterra, V. (1907), *Ann. Ecole Norm. Super.* 24, 400.
Vreeland, T. (1968), in: *Techniques of Materials Research*, Vol. 2: Bunshaw, R. F. (Ed.). New York: Wiley, p. 341.
Weertman, J., Weertman, J. R. (1964), *Elementary Dislocation Theory*. New York: Macmillan.
Yoo, M. H. (1981), *Metall. Trans. A* 12, 409.

一般阅读资料

Hirth, J. P., Lothe, J. (1982), *Theory of Dislocations*, 2nd ed. New York: Wiley.
Hull, D., Bacon, D. J. (1984), *Introduction to Dislocations*, 3rd ed. Oxford: Pergamon Press.
Loretto, M. H. (Ed.) (1985), *Dislocations and Properties of Real Materials*. London: Institute of Metals.
Nabarro, F. R. N. (1967), *The Theory of Crystal Dislocations*. Oxford: Oxford University Press.
Nabarro, F. R. N. (Ed.), *Dislocations in Solids*. Amsterdam: North-Holland (several volumes from 1979 on).

8 晶体表面

Michel A. Von Hove

Center for Advanced Materials, Materials Sciences

Division, Lavvrence Berkeley Laboratory, Berkeley, U. S. A.

（吕反修译 朱逢吾校）

目录

符号与缩语表

$\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$	衬底二维单胞矢量
$\mathbf{a}',\mathbf{b}'$	超点阵二维单胞矢量
B_5	置换位置
hkl	表面的米勒指数，$h,k,l=1,2$
m,n	在伍德符号中不同表面方向上的独立伸展因子
M	矩阵表示法中表示单胞的矩阵
m_{ij}	矩阵 M 的元素，$i,j=1,2$
T_4	吸附原子：添加于表面位置具有四个成键伙伴的原子(重构机制)
χ	原子量分数参数
α°	伍德单胞表示法中转动角
AES	俄歇电子能谱学
ALICISS	碱金属离子碰撞离子散射谱学
ARPEFS	角分辨的光电子发射精细结构
ARUPS	角分辨的紫外光电子谱学
ARXRD	角分辨的 X 射线光电子衍射
b.c.c.	体心立方
c	有心的(伍德符号中可选择的前缀)
CI	组态交互作用
DLEED	漫散低能电子衍射

EAM 嵌入原子法
EHT 扩展的 Hückel 理论
EMT 有效介质理论
ESDIAD 电子激发脱附离子角度相关性
f. c. c. 面心立方
FIM 场离子显微术
GVB 广义价键
HEIS 高能离子散射
HF, HFS Hartree-Fock, Hartree-Fock-Slater
HREELS 高分辨电子能量损失谱学
h. c. p. 六角密堆
IRAS 红外吸收谱学
LCAO 原子轨道线性组合
LEED 低能电子衍射
LEEM 低能电子显微术
LEIS 低能离子散射
MEIS 中能离子散射
MO 分子轨道
NEXAFS 近边 X 射线吸收谱精细结构
NMR 核磁共振
NPD 正入射光电子衍射
p 初级(伍德符号中的可选择的前缀)
PEM 光电子显微术
PhD, PD 光电子衍射
R 指伍德符号中的旋转
SAM 扫描俄歇显微术
SCF-Xα-SW 自恰场 Xα 散射波
SCF-HF Hartree-Fock 自洽场
SEXAFS 表面扩展 X 射线吸收精细谱
STM 扫描隧道显微术
TDS 程序升温脱附谱
VB 价键
XANES X 射线吸收近边结构

• p. 487 •

8.1 引　言

在过去20年间对固体/真空和固体/气体表面已经进行了大量而深入的研究(参见参考文献中的一般读物)。最近在固体/固体界面研究方面取得了显著的进展(见第九章和第四卷第八章)。但迄今仍对固/液界面,特别是对结构不甚了解(Lipkowski 和 Ross,1991)。本章将强调固体/真空和固体/气体界面,我们将其统称为"表面"。

多亏超高真空技术的出现,我们才有可能在原子水平控制界面的成分和状态,以及使用电子、光子、离子和其它类型的探针来确定其结构。从单晶体的自由表面出发是最有效的手段。可以制备原子水平的清洁表面,而外来物质可以从亚原子层至多原子层的量随意添加。

界面,特别是固态晶体表面,可作为理解许多有重要技术意义的现象的模型,如半导体器件,多相催化,氧化和腐蚀,电化学,磨擦和磨损等等。

为此,我们把表面定义为局限于分界平面两侧只有几个原子层的空间区域。我们将同时处理在沉积外来物质之前的清洁表面和沉积总量不到一个单原子层直至几个原子层的被吸附物覆盖的表面。

衬底可以是金属,合金,半导体(元素半导体或化合物半导体),绝缘体,或任何其它结晶物质。清洁表面或吸附物覆盖的衬底表面可能"重构"(reconstruction)成为与三维块体点阵十分不同的点阵类型。这是表面的一个十分独特的现象。

在衬底表面上可能沉积许多类型的吸附物。典型情况下,可以以分子形式沉积,其结果将由于分子的分解往往形成原子态的吸附物,或形成与原来分子相关或不同的吸附分子类型。原子或原子簇也能在表面沉积,有时则以离子的形式。当存在很强的衬底吸附物键合时将出现化学吸附(chemisorption)现象。否则将发生物理吸附(physisorption)(在足够低的温度下)。亚单原子吸附层通常不会有序化形成点阵,但有时它们可以产生二维有序的超点阵(superlattice),或者产生密排的岛状沉积。多原子吸附层可生长成为薄膜,它们可能是外延的(即与衬底点阵保持某种取向关系),或者与衬底完全无关。

我们可以把对单晶体表面的描述区分为几个不同层次的细节。第一个层次是表面结构的二维单胞,通常可由衍射花样(例如由普遍采用低能电子衍射技术产生的花样)加以确定。首先这意味着在表面上存在或不存在有序化。对于有序化的表面,它也确定了它与块体材料周期性相关的周期性。对于被吸附物来说,这种信息是很有价值的。第二个层次的细节确定表面的化学成分,由于在化合物表面的偏聚或外来物质的沉积,可能与块体成分不一样。第三个层次的细节确定晶体学的键合结构,此时键长和键角是重要的参量。我们将对各种不同的结构讨论所有这三个层次的细节。

• p. 488 •

在8.2小节将对用于研究表面的实验技术和理论方法进行讨论。对研究结果更感兴趣的读者可以跳过该节内容。因为许多单晶表面都是有序的,因此我们将在8.3小节讨论这种有序性形成的原因,同时将引入这种有序性的表示方法。清洁表面和吸附物覆盖表面的结构将分别在8.4和8.5小节中给出。在8.6小节将讨论无序的表面层。而在8.7小

节将探讨形成表面结构的机理。最后我们将在 8.8 小节给出对将来研究进展的展望。

8.2 实验技术和理论方法

下面我们将给出可用于表面结构研究的实验和理论方法的综述。实验技术里面所包含的某些理论问题也包括在内,因为当你要从测量的数据中得到空间(几何)的信息时通常都需要进行复杂的计算。我们将只讨论哪些最主要的技术,尽管还有许多技术可用,但对我们要研究的内容贡献不大。

对于确定表面结构的实验技术来说,表面灵敏度(surface sensitivity)是一个至关重要的要求:我们需要获得关于仅仅只有几个原子层厚度材料的结构信息,这些材料顶多相当于在每平方厘米表面上有数倍于 10^{15} 个原子。

样品准备是表面分析实验中的一个关键步骤(Somorjai,1981),因为在自然存在状态下的表面在杂质和结晶性方面很少能够满足要求。绝大多数与空气接触的表面都很自然地为氧化物或其它化合物层所覆盖,而这些化合物层又为有机物沉积覆盖。石墨和层状化合物(如二硫化钼)的基面惰性表面是例外,很容易清除这些表面上结合很弱的有机物沉积层。10^{-10}Torr[1]的超高真空是在原子尺度上控制表面状态的先决条件。这样的高真空将能容许实验表面在几个小时的实验过程中保持同样的清洁程度和结晶性。同时,高真空度将有可能保证外来物质沉积量的可控制性。

通常采用大气环境下的机械或电火化切割从单晶棒料制备表面样品,暴露预先确定的晶体学取向的表面。然后将样品放置在真空中,以除去表面杂质和氧化物等,最后进行真空退火使表面平整化。表面清洗方法可根据具体情况而定,采取多种技术的组合,包括:采用退火(annealing,长加热周期)的方法把亚表面的杂质驱赶到表面,以便随后加以清除;采用闪蒸(flashing)技术(短加热周期)使杂质从表面蒸发;采用离子轰击(ion bombardment),也叫离子研磨(ion milling)去除像氧化物那样粘着力强的杂质;采用化学处理方法有选择地去除某些元素。某些表面(特别是某些半导体表面)可用在真空中沿解理面解理的方法直接制备,但退火仍然有助于使其在原子尺度上平整化。

• p. 489 •

通常从气相把少量原子和分子沉积到清洁表面以形成在表面上的可控制的"覆盖率",即产生从几分之一个单原子层到几个原子层的可控制的表面密度。覆盖率可由在气相中暴露的时间确定。沉积也可以用瞄准表面的蒸发源(在沉积金属时通常采用)来完成。

有好几种技术可用于监测表面的化学成分和结晶性。监测化学成分可用(Ertl and Kuppers. 1979. Somorjai,1981):俄歇电子能量谱(AES),这是一种无损的、半定量的识别表面化学元素的方法;热脱附质谱(thermal desorption mass spectroscopy),也叫程序升温脱附谱(temperature-programmed desorption),可定量地深测从加热表面蒸发的物质种类;高分辨电子能量损失谱(high resolution electron energy loss spectroscopy),可借助分析振动频谱确定被吸附物质的种类。

1) 1 Torr=133.322Pa,下同。——译者注

8.2.1 衍射方法

衍射一直是一种在原子尺度研究块体材料和表面结构的最成功的分析技术。衍射可以以1－10pm范围的精度提供在表面上的原子坐标位置。电子衍射和X射线衍射是用于确定表面结构的主要衍射方法。

大多数已知的表面结构都是采用低能电子衍射(LEED,请参考一般读物)确定的。LEED使用能量范围在20－300eV(相应电子波波长为0.05－0.2nm)的弹性衍射电子作为探针。单一能量的电子汇聚成束投射到表面,并被表面衍射(通常只记录弹性散射电子)。非弹性散射过程严重地限制这些电子穿透表面的深度到0.5－1nm左右,给出仅仅只为几个原子层厚度的表面灵敏度。衍射花样可以很容易地显示在荧光屏上,并作为方便的表面状态监测器,它告诉我们有关表面长程有序的情况,显示平行于表面的二维周期性。

不同散射路径之间的电子的干涉可以以衍射电子束流的调制的形式反映局部表面结构信息。在这个能量范围,弹性散射仍足够强,因此电子的多重散射是重要的。这使实验数据的分析复杂化,但现有的理论分析方法在获得几乎任意化学成分表面的键长和键角方面一直相当成功。

用于分析LEED测量数据的方法模拟整个多重散射过程,与计算块体材料和表面电子能带结构的方法十分类似。为更加有效地进行复杂表面结构的模拟计算,人们开发和修正了许多计算方法。20年来,从LEED花样求解表面结构的唯一途径就是模拟所有可能的表面几何产生的衍射花样,从中选择与实验最吻合的解。这要求对每一种尝试结构进行大量而有效的计算。仅仅只是在最近才开发出可自动搜索、更有效求解表面结构的方法(Cowell 等,1986;Kleinle 等,1989;Rous 等,1990)。

• p. 490 •

最近LEED分析方法已从分析单晶衬底的有序吸附层扩展到可分析无序的吸附层。在此情况下衍射在所有的方向上发生,所以被叫做漫散低能电子衍射(diffused LEED)。测量漫散射强度,并用局部成键几何(Local bonding geometry)的概念加以分析,可得到:吸附位置,键长,键角等参数(Saldin 等,1985,Heinz 等,1985b,Wander 等,1991)。

X射线衍射由于其固有的简洁性,一直是表面晶体学研究方法的明显的选择(Feidenhans'l. 1989)。然而,由于X射线在固体中的平均自由程很大,因此在要求的表面灵敏度下,只能采取掠射或漫射的方法,要求入射束与表面平面的夹角(入射角)仅为几分之一度。这要求样品表面极其平整而且严格的控制衍射角,这两者都是具有挑战性的实验工作。同时也要求有足够的光子通量,这就是我们常常寻求使用同步辐射装置的原因。对于表面研究来讲,X射线衍射首先用于研究清洁表面或吸附物导致的表面重构。它特别适用于研究表面的无序现象(如表面粗糙化和表面相变)。由于采用了小角度掠射,X射线衍射在平行于表面的方向上对空间尺度的敏感性优于垂直于表面的方向。这样,许多X射线衍射研究结果仅仅提供了横向的原子位置,而没有垂直的距离数据。

应用一种改进的X射线衍射方法可以获得吸附物原子层和衬底原子面间距。衬底原子面不仅包括平行于表面的原子面,而且也包括任意的与表面倾斜的原子面。这样用三角计算法就可确定吸附位置。这种方法利用了X射线从衬底晶体原子面反射所形成的驻波

(Cowan 等,1980)。这个方法常与探测吸附物所特有的X射线荧光结合使用。因为荧光辐射对直接反射光束和从衬底原子面反射的光束之间的干涉很敏感,因此它可告诉我们关于层间间距的信息。

使用原子衍射(atom diffraction)可以得到关于表面“皱褶”(surface corrugation),即表面外层离原子核约0.5至1nm距离电子密度等高线的形状的信息(Engel and Rieder,1982)。利用这种表面“皱褶”常常可以确定表面结构的本质。但是模拟表面原子的交互作用势和确定表面“皱褶”与原子核位置信息的相关性都是很困难的。这就限制了原子衍射在细微结构研究中的应用。另一方面,原子衍射方法对研究表面的长程有序和无序现象却是很有价值的。

8.2.2 干涉方法

有好几种方法利用干涉效应来确定表面结构,而不采用从表面周期点阵的衍射。这些干涉方法中对表面分析最有用处的一些方法是各种形式的光电子衍射和精细结构分析方法,以及“前向会聚”(forward focusing)技术。

· p.491 ·

干涉和衍射方法的主要不同之处在于发生散射的粒子来源。在衍射的情况下,射线束从外界入射到表面,并可用平面波来加以描述。反之,在干涉的场合下使用的则是在表面局部区域激发的电子,需用球面波来描述。这些激发态电子是用另一入射探针,诸如光子或另外的电子束来产生的。甚至同样的电子束也可用作探针:入射电子可能发生非弹性散射,从而失去其相干平面波的特性。这些激发态电子随后从附近的原子散射。不同散射路径之间的干涉将以发射电子电流调制的形式带有结构的信息。

在光电子衍射的情况下(Fadley,1990),电子是用光子激发从特定的电子轨道,比如从表面单个原子的芯能级上辐射的。同步辐射常常被用作光子源。哪些从近邻原子散射飞向探测器的电子与哪些从发射电子的原子直接飞向探测器的电子发生干涉,具体情况与具体几何条件有关。这些电子的动能在400~1000eV的范围,在此范围单一散射过程起主导作用,因此可给出一幅定量的简单散射图像(但为了提高精度,必须考虑多重散射作用)。这种方法主要用于研究单晶表面的原子化学吸附。这类方法有好几个名称,分别强调不同的操作模式,包括角分辨的紫外光电子谱学(ARUPS(angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy));角分辨的X射线光电子衍射(ARXPD(angle-resolved X-ray photoelectron diffraction));光电子衍射(PhD or PD(photoelectron diffraction));正入射光电子衍射(NPD(normal photoelectron diffraction));角分辨的光电子发射谱精细结构(ARPEFS(angle-resolved photoelectron emission fine structure))等等。

精细结构分析方法中特别著名的是表面扩展X射线吸收谱精细结构(surface extended X-ray absorption fine structure (SEXAFS))(Citrin,1986. Rowe,1990)。同样,电子被激发并容许从附近原子散射。但是在此情况下电子回到辐射原子并对辐射过程本身产生调制作用(借助波的干涉)。这种调制仍然可以用局部的几何条件加以解释。此时电子的典型动能为1000eV,采用单一散射模型解释实验数据是适当的。任何辐射粒子都可以挑选作为探测的对象,包括光子、电子和离子。像光电子衍射一样,此法主要用于研究单晶体表面的原子吸附层。

与扩展精细结构分析方法相关的是近吸收边分析方法，例如近吸收边X射线吸收精细结构(near-edge X-ray absorption fine structure(NEXAFS)，也叫X射线吸收边结构(XANES(X-ray absorption near-edge structure))(Outka and Stohr，1988)。NEXAFS是在更低得多的电子能量下操作的SEXAFS，此时多重散射很强。这个方法现在主要用于监测价电子的激发，从而有可能获得诸如分子取向和键长之类的结构信息。确实，电子激发能以一种特征性的方式依从于键长，从而才有可能应用简单的经验关系来确定表面结构。而且，利用入射光子的偏振化可能探测键的取向，由此可确定分子相对于表面平面的取向。

· p. 492 ·

最近发展起来的一种同样也使用电子干涉的分析方法对于许多应用来说前景非常之好。此法可叫做“前向会聚”(forward focusing)或“前向散射”(forward scattering)(Egelhoff，1990，Fadley，1990；Xu and Van Hove，1989)。能量在500～2000eV数量级的光电子或其它类型二次电子(如俄歇电子或非弹性散射电子)在表面上的某个原子位置产生。它们被其它近邻原子沿向前的方向会聚，就好像存在一个会聚静电透镜似的。其结果是它们在围绕辐射原子相应于结合键方向产生发射峰。探测这些峰，就可以有效地用三角计算法计算出围绕辐射原子的局域结构。这样就有可能确定固体表面上外来原子位置，如表面以下的间隙原子位置，或表面上分子的取向等等。

另一最新方法使用所谓“电子全息术”(electron holography)(Barton，1988，Saldin and de Andres，1990)。发射电子(如光电子)，由于直接辐射波和同一波从近邻原子的散射波之间的干涉，本身就是一个全息图。从这个全息图就可以通过计算重构辐射原子近邻的图像。目前的工作致力于改善这种重构图像的分辨率，当前仅仅在0.1nm数量级水平。

8.2.3 散射方法

好些分析方法依赖于散射，而不是干涉，来分析表面的几何信息。其中特别有价值的是离子散射(ion scattering)，包括低能离子散射(约1 keV)和高能离子散射(约100～1000keV)。

低能离子在表面原子后面投射很宽的阴影。这些阴影将进而隐藏那些处于阴影锥之中的原子。改变离子入射方向就可以使阴影锥扫过表面，暴露或者隐藏单个原子。因此有可能凭借监视在阴影锥中原子的出现或消失的情况，获得有关结构的信息。这种信息被限制在最表面1到2个原子层范围内，因为阴影将使所有更深层次的信息隐蔽。这种方法一般被叫做LEIS[低能离子散射(low-energy ion scattering)](Aono等，1982)。当在接近180°散射方向探测时碱金属离子能提供特别好的灵敏度，这个特点被用作ALICISS(碱金属离子碰撞离子散射谱学(alkali-ion impact collision ion scattering spectroscopy)的基础(Niehus and Comsa，1984)。

使高能离子(使用最普遍的是氦原子核和质子)沿表面材料基体晶轴方向入射，这些离子将更深地穿入晶体的原子列之间，因为此时阴影锥很窄。但是，如果表面原子偏离了理想的基体点阵位置，阻塞了离子赖以移动的通道，那么离子将会强烈地从表面散射回来。这种概念简单的方法被成功地用于获得清洁表面和吸附原子覆盖表面的结构细节信息。它特别适合于研究“埋藏”的固/固表面(即处于表面以下衬底深部的界面)，因为我们可以让离子更深地穿透进入表面。这种技术仍然要求在超高真空操作，因为离子束只能在

这样高的真空下形成(van der Veen. 1985)。取决于所用能量的范围和其它实验条件的选择,这种方法可分别叫做中能离子散射[medium-energy ion cattering(MEIS)]或高能离子散射[high energy ion scattering(HEIS)]。

· p. 493 ·

另外一种方向敏感的散射方法叫电子激发脱附离子角相关技术(electron stimulated desorption ion angular dependence (ESDIAD)(Madey,1985))。此时,入射电子将原子从表面打出去,原子在飞出去的过程中常常被电离,从而很容易加以监测。我们发现这样形成的离子会按接近于断键的方向飞行。例如,我们假定在表面上的一个 H_2O 分子其氧原子指向下方,而氢原子与表面成一个角度指向上方。那么一个电子可能会容易地打断 O—H 键,并沿 O—H 键的方向辐射出一个氢离子。因此这种技术可提供分子键方向性(及振动振幅)的信息。

8.2.4 显微术和表面形貌分析技术

已经发展了一系列可以用在显微意义上研究表面的方法,即直接对表面部分区域显微特征成像,而不是求得宏观尺度上的平均结构。其中一些技术,如场离子显微镜(field-ion microscopy(FIM))(Milller and Tsong,1969,Ehrlich. 1985)和扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy(STM))(Kumar Wickramasinghe,1989)可对单个的原子成像。

应用透射电子显微镜也能获得接近原子尺度的分辨力(Takayanagi. 1989),此时成像的实际上是与象平面垂直的原子列。其它一些分析方法,如扫描俄歇显微术(scanning Auger microscopy (SAM))(Briggs 和 Seah. 1983),低能电子显微镜[low-energy electron microscopy (LEEM)](Telieps 和 Bauer,1988),和光电子显微镜 photoelectron microscopy (PEM)](Margaritondo 和 Cerrina. 1990),则以亚微米或微米分辨率对较大的区域成像。这些技术方法往往还能提供化学成分的信息,比如可以让一种元素成像,而忽略其它所有元素。

没有任何一种显微技术能方便地提供关于键长和其它成键细节的完整信息。在特殊条件下,可以较准确地得到平行于表面的距离,但在绝大多数情况下,这些技术被用来给出表面形貌或成分的图像,在 FIM 和 STM 的情况下可达到原子尺度精度。

成像技术的一个特殊的优点是许多类型的缺陷都可加以分析,例如在平坦表面上台阶可以被清晰成像,或观察衬底晶粒之间和有序的层状结构之间的畴界,覆盖层的非理想覆盖效应可清晰地表现为缺陷或间隙原子等等。尤其是 STM 和派生出来的如原子力显微术(atomic force microscopy)之类的技术作为一种观察表面形貌和求得跨越表面的电子结构的强有力的工具已经得到广泛的认可。

8.2.5 其它分析方法

好些其它分析方法也以不同的应用方式被广泛地应用于表面研究。借助于光电子谱分析(photoelectron spectroscopy)(Plummer 和 Eberhardt,1982)可研究表面电子结构细节。两种已经十分成熟而普遍采用的表面成分分析方法是前面已经提到的俄歇电子谱学(Auger electron spectroscopy (AES))(Brigcos 和 Seah,1983)和热脱附谱学(thermal desorption spectroscopy(TDS))(Petermann,1972)。有好几种光谱方法,特别是红外吸收谱

(infrared absorption spectroscopy (IRAS))(Hoffmann,1983),可以用来研究电子的激发和表面振动模式。对于表面振动模式来讲,高分辨率电子能量损失谱[high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS)](Ibach 和 Mills,1982)和原子散射[atomic scattering (Lahee 等,1986)]也非常有效。

• p. 494 •

8.2.6 理论

在原子尺度上模拟表面的理论已经取得巨大进展。很容易理解,最精确的结果是把最复杂的理论应用于最简单的表面得到的。这将能给出精确的电子的和几何结构。相反,较粗略的模拟应用于较复杂的表面结构,适用于比较复杂的过程如扩散和反应过程等的描述。

已经得到了清洁表面以及上面的原子吸附的精确结果,这些结果是以表面能和表面弛豫,成键几何和键能,以及电子结构和振动频率等等给出的。清洁表面的性质,包括表面重构,已经得到很好的解释。原子吸附的计算现在已经相当成功,但对于吸附原子导致的重构现象仍处于初期阶段。对于最小的吸附分子,如一氧化碳(CO)和乙炔(C_2H_2),以及少数较大的分子(如苯 C_6H_6)也得到了不错的结果。然而,对于更复杂的结构,例如重构和较大的分子,如果试图进行任何明显的参数调整,则要求在计算中引入更为严格的近似,特别是在优化表面几何时更是如此。

已经设计了许多可用于表面计算的理论方法,这些方法包括大量的基于用有限尺寸原子簇(finite-size clusters)表示广义表面(extended surface)的量子化学处理方法。一系列采用表面二维周期性的固体(力学)方法也被引入。总的来说,看起来广义表面近似处理方法是最成功的,一些量子化学方法正被进一步发展以包含这个特点。文献中已有几篇对这些问题的综述(Louie 和 Cohen,1984,Hamann,1988,Sauer,1989,Van Hove 等,1989),我们在这儿仅对最主要的进展和方法进行概要性的说明。

在量子化学方法中,人们也许会首先引用一些半经验性的方法。以 Hoffmann 为代表的广义 Hückel 理论(extended Hückel theory,EHT),一直在复现表面几何和能量性质趋势方面非常地有效。它已被移植用于广义周期表面(Hoffmann,1987,Hoffmann,1988)。EHT 曾被用于在金属表面包括直链和芳香族碳氢化合物的许多分子吸附系统。自恰场 X_α 散射波[selfconsistent-field-Xα-scattered-wave(SCF-Xα-SW)]方法(Johnson,1966)曾被广泛用于模拟金属表面的一氧化碳和小碳氢化合物分子(如乙烯)。Hartree-Fock-Slater (HFS)方法(Baerends 等,1973,Rosen 等,1976)也曾被用于研究一氧化碳和其它一些系统,以及原子吸附。许多从基本原理出发的量子化学计算曾用于金属和半导体表面,以及原子和分子的吸附。这些计算采用分子轨道(molecular orbital(MO))或价键[valence bond (VB)]设计。最常用的从头计算法是包含或不包含组态交互作用(configuration interaction (CI))的自恰场 Hartree-Fock 法(SCF-HF)(selfconsistent-field-Hartree-Fock (SCF-HF) scheme)(Bagus,1981)。有一种 CI 方法采用了一种将有限尺寸原子簇嵌入延伸的表面的思想(Whitten 和 Pakkanen,1980)。值得一提还有广义价键法(GVB,Hunt 等,1972),此法对 HF 程序作了一些改进。这些方法已有很多方面的应用,其中包含了金属和半导体表面上的吸附原子和小分子。一个重要的发展是引入密度泛函的概念,它可以从基本原理推导

得出，并有可能处理更复杂的结构。

• p. 495 •

也有大量文献采用表面二维周期结构基于固体物理方法处理问题。早期的处理方法仅仅只能得到表面的电子结构。后来的方法也计算总表面能。而其它的一些方法则仅仅给出由于表面成键产生的结合能。

在许许多多早期的表面分析方法中我们仅提及一些至今仍在应用的方法。其中一种方法采用芯轨道和间隙电荷密度的高斯展开拟合固体和真空的波函数(Appelbaum 和 Hamann，1978)。包含两个背对背表面切块的超点阵单胞曾被用于自洽赝势的公式推导(Schluter 等，1975)。曾专门发展了一种自洽局域轨道方法处理 d 能带金属(Smith 等，1981)。而一种概括了离散变数 LCAO 法[原子轨道的线性组合(linear combination of atomic orbitals)]的自洽数字基数组法(a self-consistent numerical basis set method)也曾相当地成功(Wang 和 Freeman. 1979)。

那些基于赝势的处理方法可让芯电子"冻结"，从而可以以一种简单而有效的方式处理问题。总能量计算可容许几何结构的优化。而在混合基数组(mixed basis scheme)方法中精确度是与效率相关联的，此时同时使用了平面波和原子或高斯轨道的概念(Louie 等，1974)。优化表面几何结构的一种非常有效的方法计算作用于原子上的 Hellmann-Feynman 力，确定它们在什么方向上移动可趋近于平衡(Ihm 等，1981)。这些方法中许多方法是基于对所谓的交互作用势的局域密度泛函近似(Hohenberg 和 Kohn，1964，Kohn 和 Sham. 1965)。

紧束缚法(tight-binding methods)采用半经验的参数描述必要的交互作用势，可用于非常复杂的表面计算问题。曾非常成功地应用于半导体(Chadi，1979)和金属表面(Tomanek 和 Bennemann，1985)的重构。

另一已被证明十分有效的方向以"有效介质理论"[effective-medium theory (EMT)和"嵌入原子法"(embedded atom method(EAM)]为代表。这两种方法常常和 Monte Carlo 和分子动力学方法配合，不仅用于探索表面能量的最低化，而且用于表面结构随时间的演化，诸如沿表面的原子扩散或表面熔化。它们是为金属表面研究而设计的，但有可能将 EAM 扩展到半导体表面研究(Baskes 等，1989)。

• p. 496 •

在 EMT 的情况下(Norskov 和 Lang，1980，Norskov，1982)，一个个的原子被嵌入到具有均匀电子气的基体点阵中，在局域密度近似范围内一次性地计算它们的结合能。嵌入能可以从基本原理，或通过拟合块体材料性能获得。这种方法已被扩展到表面分子反应，如模拟氨在铁表面的合成(Stoltze 和 Norskov，1985)。EAM 方法(Daw 和 Baskes，1984)推广了 EMT，把金属的结合能视为嵌入能和静电作用能的总和。接近缺陷(如表面)的原子被嵌入到与块体材料不同环境的电子气中。可拟合到块体和表面性质的交互作用势则包含多体效应，而计算的速度很快，足以在分子动力学模拟中处理大量独立的原子。

8.3　二维有序及术语

在单晶衬底上沉积吸附物有可能产生与清洁表面很不相同的二维周期性。而清洁表

面也许会具有与我们从衬底三维空间点阵切面的推测不同的二维周期性。本节我们将首先讨论有序化如何在表面产生的问题，并强调吸附时的情况。然后我们将介绍在表面科学中用来描述有序表面结构的一些术语，无论它们是由于吸附物或是由于表面重构所引起。

8.3.1 表面有序化原理

大量有序表面结构可以用实验方法在单晶表面，特别是在覆盖吸附物的单晶表面获得(Ohtani 等，1987)。有序结构可以表现为有公度结构或无公度结构。也存在许多无序的表面。对于许多表面，曾同时在实验上和理论上对有序有序和有序无序相变进行了相当深入的研究(Van Hove 等，1986a)。

我们将采用如下关于覆盖率和单原子层的定义。当衬底的每一非重构表面的二维表面单胞均被一个吸附物(吸附物可以是一个原子或一个分子)占据时，我们说此时表面覆盖率为1。因此每单胞1/2的覆盖率相应于填充间隔的吸附位置。术语单原子层表示一层饱和的单吸附物，其厚度与垂直于表面方向上吸附物的尺度相等。因此，在此覆盖层之后的沉积只能靠在第一个单原子层上开始生长第二个单原子层来获得。

与三维晶体结构的情况类似，表面有序化的驱动力来源于原子，离子，或分子在表面区域的交互作用。交互作用力的物理起源是各种各样的，包括共价键、离子键、范德华力等等，这些交互作用力在空间的分布关系往往十分复杂。

对于吸附物来讲，重要的是必须明确区分吸附物衬底和吸附物吸附物交互作用。占支配地位的吸附物衬底交互作用起因于很强的共价键或离子键化学力(化学吸附)，或弱的范德华力(物理吸附)。吸附物吸附物交互作用也可能存在不同的类型：可能是强共价键交互作用(如致密金属层)、较弱的轨道重叠交互作用、或静电交互作用(如偶极子偶极子交互作用)，或很弱的范德瓦耳斯力作用等等。这些多体交互作用，可能是吸引力，也可能是排斥力，与系统本身有关。

· p. 497 ·

通常，吸附物点阵的形成与衬底点阵简单相关。在有序的情况下，这将产生有公度的超点阵。最普通的情况就是每一个超点阵单胞由一种吸附物占据所形成的简单超点阵。例如，吸附物覆盖率为每单胞1/4，1/3，或1/2时也发生这种情况。当吸附物和衬底之间不存在共同的周期性时将出现无公度关系。这样的结构将由吸附物—吸附物交互作用，而不是吸附物衬底交互作用所支配。典型的事例就是几乎在任何衬底上物理吸附(弱吸附)的稀有气体。

8.3.2 术语

8.3.2.1 米勒指数

单晶体表面用米勒指数表示其晶体学特征，它们表示晶体表面平面相对于晶体晶格的特定晶体学取向关系。因此，表面的标记与X射线晶体学中原子面的标记方式完全相同。例如，Pt具有面心立方晶体点阵，而Pt的(111)表面暴露密排六方的原子层。作为参考，这样的表面常常附加标记(1×1)，因此标记Pt(111)(1×1)表示表面没有发生重构、或与从块体材料晶格切面推测的周期性没有什么改变。更进一步的例证见图8-1。

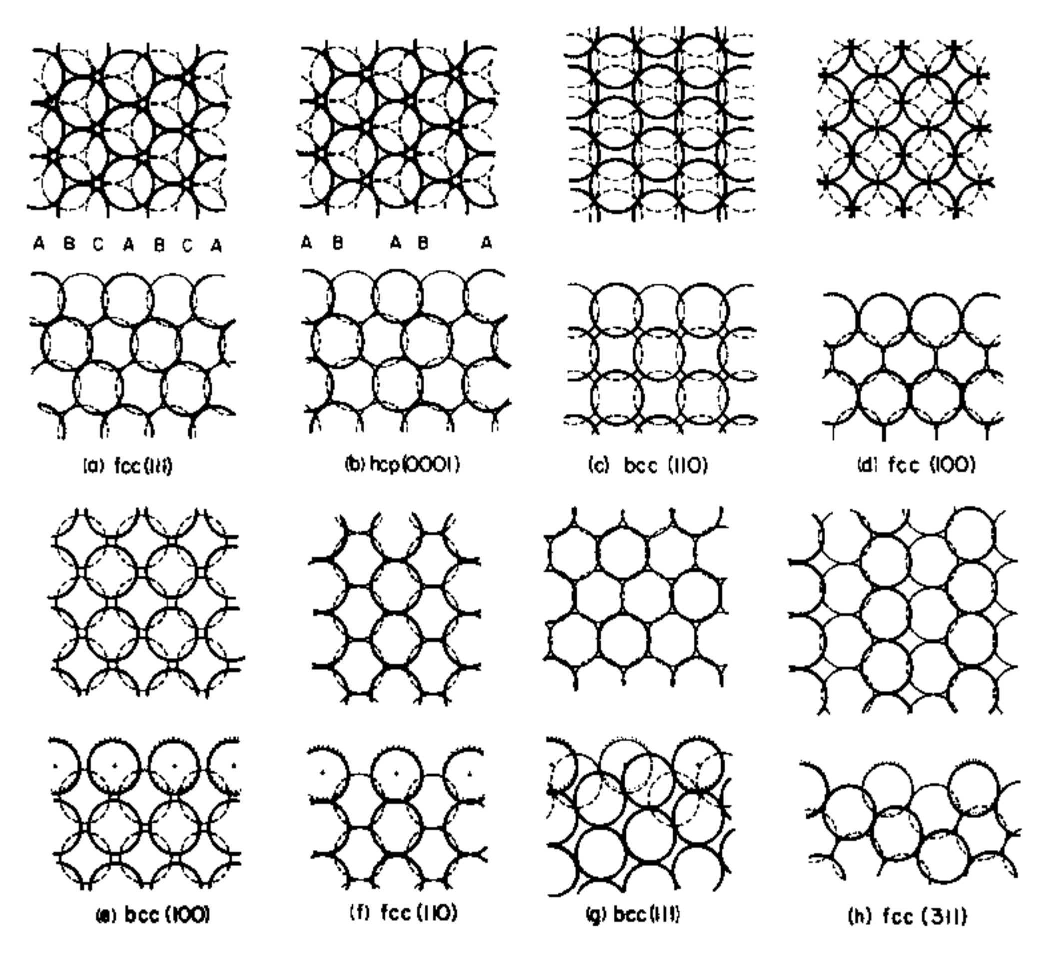


图 8-1　金属低米勒指数非重构表面结构。每幅图均给出了顶视图(上)和侧视图(下)。侧视图(e)至(h)中的虚线代表未发生弛豫的理想块体点阵位置，而实线则代表表面原子发生弛豫后的位置(位移的大小按比例画出)。在(a)至(b)的情况下，位移太小，无法画出(见第 8.4.3 节)

8.3.2.2　超点阵：伍德符号及矩阵标记法

大多数表面展示了一种与从块体材料晶格预测不同的二维周期性，在衍射花样上经常可很容易地看到附加的衍射特征，这种特征表示超点阵的存在。这相应于在表面上一种新的二维晶格的形成，它通常与所期待的“理想”(1×1)点阵具有简单的关系。例如，一层吸附物原子可能在两个表面坐标上只占据等效吸附位置的相间位置，这样的点阵可在两个表面坐标上标记为(2×2)，其重复距离相当于理想衬底点阵的一倍。

一般来讲，(2×2)标记可采取更一般的形式 p($m\times n$)Rα°(前缀 p 可根据情况选择)，或 $c(m\times n)$Rα°表示。这种形式叫做伍德标记法(Wood，1964)。前缀 p 和 c 分别表示“初级”和“有心”点阵(注意这种标记法和下面要介绍的矩阵标记法一样，描述的是平移点阵，并不表示在基胞中原子的个数)。这里数字 n 和 m 为在不同表面方向上的两个独立的伸展因子(stretch factors)。这些数字不必为整数；无理数产生无公度点阵，而以分数形式表示的有理数则相应于有公度点阵。此外，这种伸展单胞可以围绕表面法线旋转任意的角度 α°。因此，伍德标记法容许对(1×1)单胞进行伸展和旋转，但它保持在表面平面上的两个

单胞矢量之间的夹角不变,不容许单胞的切变。图 8-2 中给出了各种例子,例如,f. c. c. 和 b. c. c. (100)表面上的正方 c(2×2)点阵也可用等效的伍德符号($\sqrt{2}\times\sqrt{2}$)R45°)加以描述。

• p. 498 •

一种更加一般化的标记法适合于所有的单胞,包括哪些发生切变的单胞,容许超点阵单胞采取任意的形状,大小和取向。这就是矩阵标记法,其定义如下(Van Hove 等,1986a)。我们将超点阵单胞矢量 $\boldsymbol{a}'$ 和 $\boldsymbol{b}'$ 与衬底点阵单胞矢量 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 通过下式相联系:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{a}' &= m_{11}\boldsymbol{a} + m_{12}\boldsymbol{b} \\ \boldsymbol{b}' &= m_{21}\boldsymbol{a} + m_{22}\boldsymbol{b}\end{aligned} \quad (8\text{-}1)$$

系数:m_{11}、m_{12},m_{21}、m_{22}定义如下的矩阵:

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (8\text{-}2)$$

它表示了超点阵。这样(1×1)衬底点阵和(2×2)超点阵就可分别表示为

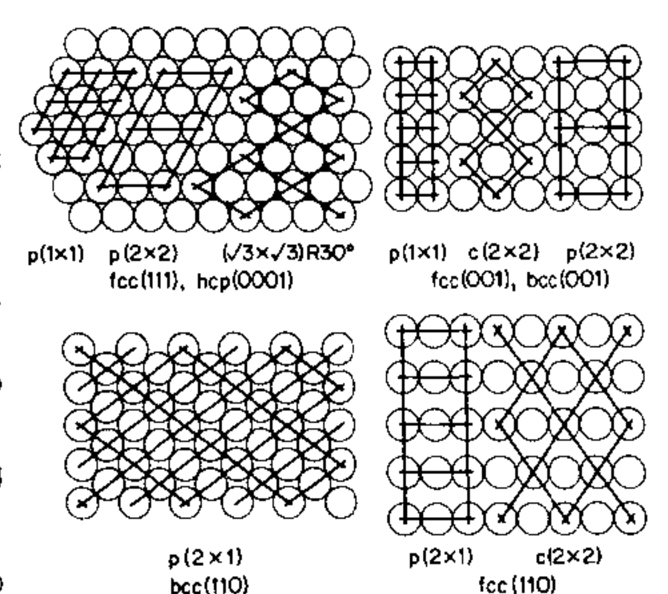


图 8-2 常见低米勒指数金属表面出现的超点阵,及相应的伍德标记

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

和

$$M = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$$

类似地,在 f. c. c. 和 b. c. c. (100)上的 c(2×2)点阵可用矩阵

$$M = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

表示。非常有用的一个事实是矩阵 M 的行列式就是超点阵单胞和衬底单胞面积之比。

• p. 499 •

8.4 清洁表面

一旦制备了清洁的表面,人们就常常发现得到了从块体材料点阵沿与表面平面平行的方向的理想切面所期待的二维周期性。

然而,存在许多例外的情况:它们叫做重构,我们把它们定义成那些不具有(1×1)单胞的清洁表面结构,即它们具有一种与从块体材料结构所期待的不同的二维周期性。在所有的情况下,无论表面是否发生重构,在接近表面处总是存在键长和层间距与块体材料不同的可能性。

8.4.1 类块体点阵终结

相当多的清洁表面展示了一种块体终结(也许有某些松弛(ralaxation),我们将在8.4.3中讨论)(Ohtani 等,1987)。它们被表示为具有(1×1)表面点阵。

这最主要在许多具有低米勒指数的纯金属表面上发生,如f.c.c.(111),f.c.c.(100),f.c.c.(110),b.c.c.(110),b.c.c.(111),h.c.p.(0001),和 h.c.p.$(10\bar{1}0)$。在少数几种研究过的氧化物表面中,块体 NaCl 点阵的低指数表面也展示一种(1×1)点阵,如 NiO(100)。不少合金表面(再次说明,这方面研究并不多)也发现具有块体终结。一些化合物半导体也具有(1×1)终结,如许多Ⅲ-Ⅴ族和Ⅰ-Ⅵ族化合物的(110)表面(GaAs,AlAs,AlP,Gap,GaSb,InAs,InP,InSb,CdTe,ZnS,ZnSe,及 ZnTe),尽管它们可能涉及很大的原子位移。

· p. 500 ·

在点阵中每个初级单胞有一个以上原子的情况下(如 h.c.p.金属和任何化合物),表面终结的概念更加含混不清。它们的许多晶体学表面方向意味着在两种或更多种不等同终结中一个选择,取决于表面被切割的准确深度。h.c.p.的$(10\bar{1}0)$表面就提供了这种选择,解决方法是倾向于选择对块体点阵的两种可能切面中皱折最小的方案,至少对于 Ti$(10\bar{1}0)$(Mischenko 和 Watson,1989),Co$(10\bar{2}0)$(Weltz 等,1983)和 Re$(10\bar{1}0)$(Davis 和 Zehner,1980)是这样。作为化合物的一个例子,NiAl(100)由一层 Al 和一层 Ni 交替排列而成,所以其表面的最外层或者是纯 Al,或者是纯 Ni(由于实验观察到(1×1)单胞,所以可以把一种非类块体混合结构(non-bulk-like mixture)和重构排除)。自然界似乎更倾向于形成一种 Al 终结表面(Davis 和 Noonan,1988)。相反,同样的 NiAl 化合物(111)表面似乎可在表面的不同区域同时采取上述两种终结形式(Noonan 和 Davis,1988)。一般来讲,不同的终结形式的表面预期会有不同的表面能,因此在确定的温度下,一种形式会比另一种形式更倾向于形成,但无需完全排除另一种终结形式的出现。

有些情况下,当块体材料十分接近相变点时,我们期待表面会比块体材料先发生相变。首先在 Co 中探索了这种可能性,Co 在 723K 发生从低温 h.c.p.相到高温 f.c.c.相的转变。在 300K 时,发现 Co 的表面是类似 h.c.p.的,而在 730K 时发现表面类似 f.c.c.,即与块体材料相变点没有偏离(Lee 等,1978)。

相反,也不乏关于表面先熔化的报道,至少对于某些 Pb 的表面,特别是 Pb 这种面心立方金属的(110)表面是如此(van der Veen 等,1988)。发现表面最外面几层比块体材料熔点(600K 左右)要低差不多 100K。

8.4.2 台阶表面

已发现在经过充分退火处理的 f.c.c.和 b.c.c.金属表面上两个相邻平台之间的台阶是单原子高度的(Somorjai,1981)。这部分是因为对于理想的 f.c.c.和 b.c.c.表面来讲,接连的台阶在结构上是等同的,而多原子高度的台阶要更不利一些。然而,在 h.c.p.金属表面的台阶却常常是双原子层高度。不同之处在于,在大多数 h.c.p.表面上的单原子高度台阶要在两种不等同结构间交替产生,因此形成双原子层的台阶就可能更有利。类似地,许多半导体表面的台阶都是双原子层的。对于其它表面来讲,关于台阶结构了解不多。

8.4.3 弛豫

表面原子处于一种高度非对称环境：它们在朝向块体内部以及在表面平面都有相邻原子，但在表面外面却什么也没有。这种各向导性环境强迫原子进入新的平衡位置（相对于块体），如图 8-1 所示。对于清洁非重构表面，一般来说，表面最外层和第二层原子之间的键长相对于块体材料有所收缩，收缩量大约在百分之几的程度（MacLaren 等，1987；Van Hove 等，1989）。对于这种发生在最顶部原子层间距的弛豫，表面越开放（或越粗糙），即表面原子所具有的近邻越少，弛豫的程度越大（Jona 和 marcus，1988）。密排结构表面，如 f.c.c.(111) 和 f.c.c.(100)，就几乎没有什么弛豫发生；对于 Pd 和 Pt(111) 来讲，也许甚至会发生稍微的膨胀。f.c.c. 的(110)表面内向的弛豫比较大，层间距收缩量可达约 10%。收缩量与材料性质有关，Pb(110)层间距收缩高达 16%，相应于键长收缩 3.7%（Frenken 等，1987）。

· p. 501 ·

应当记住，双原子分子原子间距离要比固体中（在固体中原子具有更多的近邻）键长要短得多。表面的原子可以看成是处于一种介于双原子分子与块体固体之间的化学环境之中，而键长确实是在这两者之间限定。当近邻原子数目与块体材料相近时，其键长也和块体材料相近，反之亦然。表面键长变化的规律与 Pauling 所描述的众所周知的键长随近邻原子数目变化的行为（Pauling，1960）是一致的。

层间距弛豫现象发生的范围要超过第二层的深度（Jona 和 Macus，1988）。弛豫的大小随深度近似按指数规律衰减。这种衰减似乎是更与物理意义上的深度，而不是真正的层间距相关，因为层间距较小的高密勒指数表面显示出的弛豫现象向下传播更多的原子层，但并不是在距离上更大。深度方向上的弛豫绝不总是收缩的。至少对于金属来说，更普遍的是层间距交替地发生收缩和膨胀。这种振荡现象的波长可能接近层间距的二倍（但并不系统地与层间距相关）。因此，在穿过表面时，首先是收缩，然后是膨胀，接着再次膨胀，然后再次收缩。

在有台阶的表面上，位于台阶棱边的原子更加暴露，因此期待发生相对更大的弛豫，因此引起在这些粗糙表面位置的部分平整化。在台阶棱边上的弛豫与在 f.c.c.(110)表面上发现的现象相类似（见 Jona 和 Macus，1988）。

在台阶棱边上的原子预期会发生，而且也曾观察到与表面平行方向上的弛豫（Jona 和 Macus，1988）：它们倾向于朝向较高台阶面（它们是该台阶面的一部分）方向的侧向移动。位移的幅度可能与在垂直于粗糙表面观察到的弛豫类似。这样的测向弛豫也可能向表面以下的深度传播，同样具有指数衰减和振荡的特征。

· p. 502 ·

半导体表面常常显示出比金属表面更大的弛豫效应，因为对于不那么密排的半导体来说，存在着改变键角的更大余地（Duke，1988；Duke，1991）。键长也似乎比金属表面的情况改变更大。例如，在 GaAs(110)和许多Ⅲ-Ⅴ族和Ⅱ-Ⅵ族化合物类似的非重构表面，发生很大的转动弛豫，参见图 8-3。尽管其块体材料的四面体角为 109.5°，而在表面上有些原子键角减小为 90±4°，而其它一些原子键角升高到 120±4°。这种变化随原子层而变化，且在几个原子层深度之内衰减至块体材料的数值。在这些例子中，键长变化可高达

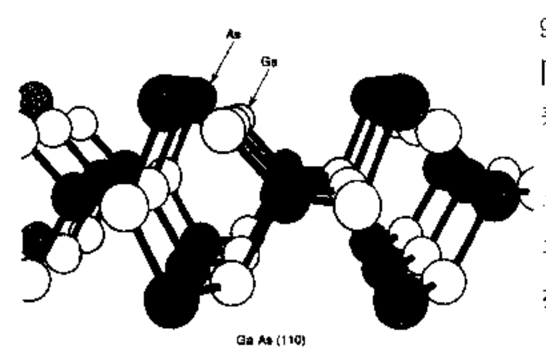


图 8-3　GaAs(110)表面结构侧透视图：最外层 Ga 和 As 原子间的键从平行于表面转动到与表面大约倾斜 27°

9%，但更典型的值在 5%左右，在同一结构中同时发生收缩和膨胀。这样的效应是由于围绕表面原子的原子轨道重新杂化而造成的。在Ⅲ-Ⅴ族半导体的(110)表面，Ⅲ族元素(阴离子)重新杂化，倾向于 sp^2 结构和 120°键角的平面近邻关系，而Ⅴ族原子(阳离子)采取一种扭曲的 p3 杂化结构，对形成 90°键角有利。

亚稳的 Si(111)-(1×1)非重构表面(用激光退火和快淬技术获得)表现了类似的弛豫现象：其第一层和第二层及第二层和第三层的键角变化分别为 105°和 114°，键长变化分别为 −2.5%和+5.1%(Jona 等，1986)。

弛豫现象也曾在合金中发现，此时的表面是由不止一种原子所组成的。不同种类的原子可能在垂直于表面的方向产生不同的弛豫量。一个很说明问题的例子就是 NiAl(110)(Davis 和 Noonan，1988)。所有的块体(110)原子层都是等数目共面的 Al 和 Ni 原子所组成。而表面层却翘曲了大约 0.02nm，这是由于较大的 Al 原子向外弛豫了 0.01nm，而较小的 Ni 原子向内弛豫了 0.01nm。

对绝缘体(如金属氧化物)表面来讲，当前所知的信息不多，尚不足以建立任何规律性认识。但已很清楚，NiO，MgO，CaO，CoO 等的(100)表面的弛豫很小(MacLaren 等，1987)。相对疏松的 Co(111)表面最外层 O 和紧接的 Co 层之间的第一间距似乎收缩了 17%(Ignative 等，1977)，而 $SrTiO_3$ 的(100)面显示了与此类似的弛豫现象，除最外层化合物层发生翘曲外，还观察到两种不同的表面终结(Bickel 等，1989)。

8.4.4　重构

在清洁金属表面中，已知至少约有 12 种表面发生重构。文献报道有 40 种以上的清洁半导体表面发生重构，对于氧化物和其它化合物，也发现其中不少表面发生重构。有些表面可能显示不同的超点阵，其中有的可能是亚稳的，这与制备方法有关。因此，Si(111)表面很容易重构为一种(7×7)结构，但也可能稳定化成为(2×1)结构，($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°结构，甚至成为非重构的(1×1)结构。与此类似，Ir(100)表面通常重构为一种(1×5)结构，但也可制备成亚稳的(1×1)结构。

可以区分几种清洁表面重构类型。首先，人们发现了位移型重构(displacive reconstruction)(King，1989)，此时原子相对于理想块体点阵位置稍微发生位移，打乱了理想的周期性，从而产生超点阵。一般来讲，在这种形式的重构中，没有打断或新建任何的键，但键长和键角发生了改变。Mo 和 W 的(100)表面就是很好的例子，W(100)表面重构如图 8-4 所示，相对的原子相继发生了大约 0.03nm 的位移，产生了一种 c(2×2)周期性。

• p. 503 •

下一种类型是缺行型重构(missing-row reconstruction)，典型例子是 Ir，Pt 和 Au 的(110)表面(Sowa 等，1988b)。此时整列的原子从理想的衬底点阵切面上消失，参见图 8-5。这样形成的沟漕由宽达 3 个原子的倾斜刻面所组成(见图 8-5，由相邻的白、灰和黑原

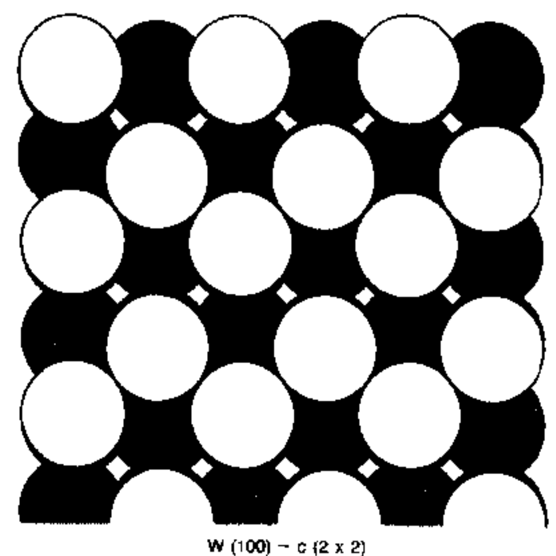


图 8-4　W(100) c(2×2)重构表面的顶视图，白色圆圈表示顶层的 W 原子，已发生位移并使原来的方形排列变成了曲折的锯齿形排列，灰色和黑色圆圈分别表示第二和第三层原子

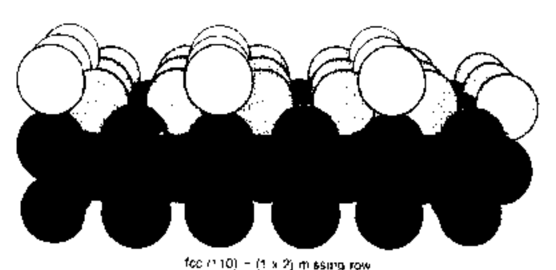


图 8-5　f.c.c.(110)表面(1×2)缺列型重构的透视图，透视方向沿缺少原子列方向

子列构成)，它们具有(111)晶体学方向，因此比理想的(110)排列更紧密。最普遍的缺行型重构产生一种(2×1)的结构，沟槽刻面 2 个原子宽。也有可能形成 3 个原子宽度的刻面，形成(3×1)单胞。更宽的刻面也是可能的，但极少观察到。实际上，这些较宽的刻面很可能是被杂质稳定的，除重构之外还发生类似于非重构表面的弛豫。

在金属表面观察到的另一种重构类型是形成一种密排的最表面层。这可以用键长随着成键配位数的降低而减小的倾向来加以解释。这样的重构发生在 Ir、Pt、和 Au 的(100)和 Au(111)表面(Van Hove 等，1981)。在这种情况下，最外层的原子面原子间距在平行于表面方向上收缩几个百分数。这就有利于使这层原子崩塌成近似密排六方的密排结构，而不是保持下层原子的正方或完美六方点阵。密排的单原子层与下面的原子层不可能有很好的配合，取决于金属的性质，会采取各种位置和取向。对于这样的原子层，预期并实际已观察到在平面内的畸变和离开平面的翘曲。

半导体材料常常在一个和更多的表面层发生键的破断(Duke，1988；Duck，1991)。这种效应应归因于半导体材料化学键的高度方向性。由表面的产生所折断的"悬键"在能量上是不利的。半导体表面重构的一个重要驱动机制就是尽量减小这种悬键的数目。这伴随着程度不同的表面点阵的剧烈重组。相对简单的情况是 Si(100)，此时原子的配对满足了半数的悬键，形成了一种(2×1)的超点阵，参见图 8-6。更剧烈的点阵重组发现在 Si(111)和金刚石 C(111)的(2×1)重构，此时原子沿着表面键合成锯齿形，同时在表面以下块体材料的 6 原子环被接近表面的 5 原子环和 7 原子环所代替，如图 8-7。

• p. 504 •

另一种重构类型就是排斥一部分表面原子。这在最近发现的亚稳 Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°重构中被观察到(Fan 等，1989)。在这种结构中，最外面的双原子层的上半层的 1/3 的硅原子失踪了。剩下的原子围绕所形成的空位发生弛豫，其方式有点像Ⅲ-Ⅴ族和Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体的驰豫。最外面的双原子层接近平整化，这样在层内的键角是 119°，与双原子层中的第二层的键角接近 90°，而不是原来的四面体角度 109.5°。而且顶层的键长也从原来块体材料的 0.235nm 大大膨胀到 0.262nm。这反映了顶层 Si 原子从 sp^3 向 sp^2 的重新杂化。

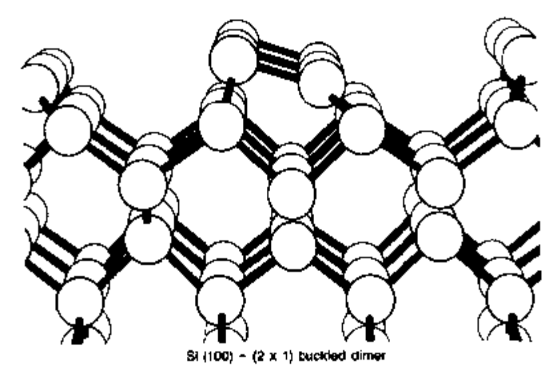


图 8-6 Si(100)-(2×1)重构侧向透视图，注意倾斜的双原子对

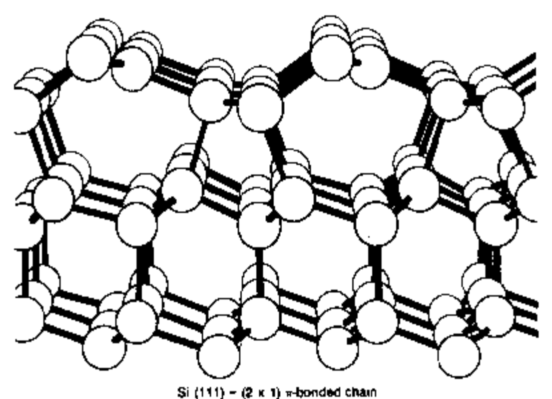


图 8-7 Si(111)-(2×1)重构侧向透视图，注意与锯齿链及 5 原子环配合的 7 原子环

与此密切相关的一种重构类型起因于表面化学计量比的变化。这样的事例有 GaAs 和 GaP 的(111)-(2×2)重构(Tong 等，1984，Tong 等，1985)：表面上 1/4 的 Ga 原子不见了，这就容许剩余的原子进行更完美的 p^3 类型的重杂化，如图 8-8 所示。这些剩余的原子进一步发生弛豫，但不会发生断键或产生类似于 GaAs 和 GaP(110)键角的现象。

一种与此相反的重构机制是向顶层的理想切面添加原子。Ge(111)-c(8×2)重构就属于这种类型(Tong 等，1990)：每个单胞中两个所谓的 T_4 吸附原子位于 3 重对称浅坑位置，与最外面双原子层的上半层的 3 个 Ge 原子接触，并位于最外面双原子层下半层的 1 个 Ge 原子上面的位置(这个位置总共有四个成键伙伴，因此用 T_4 表示)。T_4 位置的细节见图 8-9。这又去除了相当大量的悬键。Si(111)-(7×7)重构包含了同样的 T_4 吸附原子位置，在每一个(7×7)单胞中有 12 个这样的位置(Tong 等，1988)。吸附原子具有高度非四

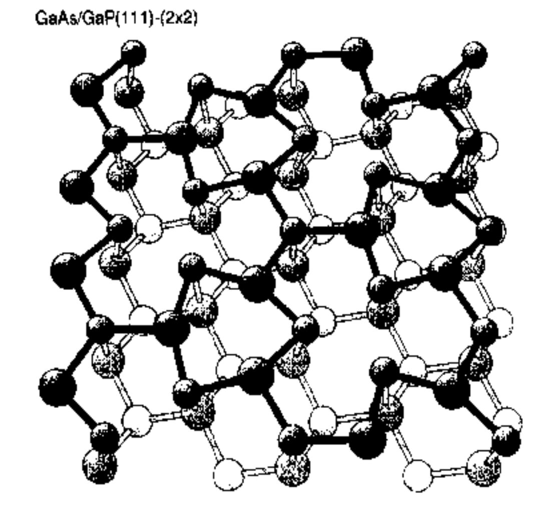


图 8-8 GaAs 或 GaP(111)-(2×2)重构的透视图。黑色的原子和原子键位于重构的双原子层内。消失的 Ga 原子位于三角星中心，三角星由 3 个 5 原子组成的弧所构成。Ga 原子和 As 原子按大小画出

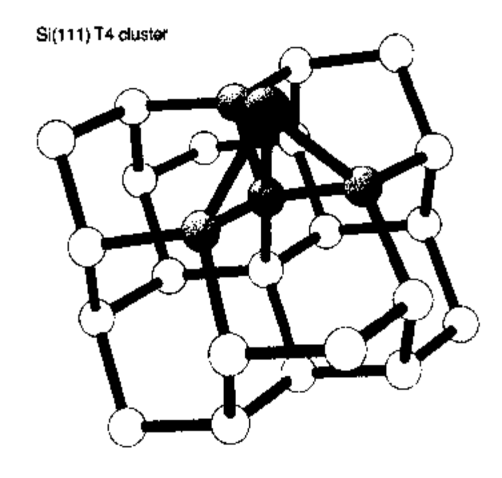


图 8-9 T_4 吸附原子位置的几何环境透视图。吸附原子画为黑色，位于深灰色的中央原子上面，围绕中央原子有 4 个处于四面体位置的原子(3 个浅灰色原子在表面平面，1 个白色的原子位于第二个双原子面)

面体键合环境。它包括与直接在它下面的原子的一种拉长的键(0.253nm,块体材料为0.235nm),本身自压缩了大约0.065nm,使从第一到第二个半层的Si—Si键压缩到0.215nm。这种压缩传播到第二个双原子层,并使之变得有些平整。围绕T_4位置的其它键长看起来与块体材料相近。

• p.505 •

Si(111)-(7×7)表面是迄今为止所分析过的最复杂的重构现象(Takayanagi,1985)。它包含了上面提到过许多效应,而且还不止这些。一半的单胞存在第一和第二双原子层之间的层错,就好象顶层的双原子层绕着表面法线旋转了180°似的。这个层错与无层错的一半单胞的接缝是由原子对组成的。6个这样的接缝交汇于一个又大又深的孔洞(每一单胞有一个这样的孔洞),这个空洞暴露了第二个双原子层。吸附原子,双原子对(dimers),以及层错的组合使重构表面每(7×7)单胞的悬键数目从理想非重构表面的49个降至19个。

8.4.5 偏聚

许多块体化合物,如氧化物,碳化物,硫化物以及半导体在表面上的成份和块体保持一样。这样的例子有NiO(100),TaC(100),GaAs(110)和其它相关的化合物。块体点阵也常常保留下来,但键长和键角有可能发生变化。

但是,有数不清的例外情况,表面成分偏离块体成分。比如GaAs,GaP以及其它这样的化合物半导体的(111)面,Ga的贫化导致由于Ga空位引起的(2×2)重构(见8.4.4节)。

• p.506 •

清洁合金和金属间化合物可分为两大类:块体合金有序和块体合金无序。看起来有序的块体合金表面结构一般也是有序的,而且保持块体合金成分。曾对NiAl(Davis和Noonan,1988)和Ni_3Al(Sondericker等,1986)特别进行过深入广泛地研究,发现它们符合上述规律。

对于无序的块体合金,其表面通常也是无序的,但表面偏聚可能十分显著,而且可能是原子层有关,有成份随原子层振荡变化的可能性。例如,发现Pt_x-Ni_{1-x}块体合金的不同晶体学表面显示非常不同的偏聚行为,而且强烈地与原子层有关。比如,块体Pt含量为50%合金的(111)表面第一、第二、和第三层Pt含量分别为88%、9%和65%(Gauthier,1988)。

其它的合金,例如富Cu的CuAl合金(Baired等,1986)、块体材料是无序的,但某些表面在某些块体成份下却是有序的。例如f.c.c.$\alpha Cu_{84}Al_{16}$的(111)面显示了一种($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°的表面周期性(相对于纯Cu(111)的(1×1)表面点阵)。这种合金的其它低密勒指数表面并不发生有序化。

8.5 吸附物覆盖的表面

在过去20年间,曾对单晶表面的大量原子和分子吸附物进行过研究(Ohtani等,1987)。物理吸附和化学吸附之间,原子吸附和分子吸附之间,或混合吸附第二种吸附物

时，可能产生非常不同的结构。本节将讨论这些不同之处。我们还将讨论在吸附过程中的多原子层生长、弛豫、重构、形成化合物以及表面偏聚。

8.5.1 物理吸附

在足够低的温度下，大多数气体物质将会在任何表面上发生物理吸附。特别是对于惰性气体和饱和的碳氢化合物，物理吸附非常普遍，且在许多类型的衬底上是稳定的。这样的衬底包括金属，半导体，和绝缘体以及如石墨的基面这样的惰性表面。而且，诸如 O_2，CO、N_2，NO 和 S_2 这样一些更活泼的气体也可在石墨基面上发生稳定的物理吸附。

物理吸附通常涉及一些化学稳定的物质种类。因此人们可以审阅这些吸附系统的大量相图，看看覆盖率和温度的关系。许多相已被发现是物理吸附的，而新类型的相还在继续被发现。它们包括有公度相和无公度相，无序的点阵气体，流体和液体。有所谓的离相畴结构(out-of-phase domain structures)，包括条状畴相(striped-domain phase)，风车及鱼骨结构，以及调制的六方凹角流体相(modulated hexatic reentrant fluid phases)及其它类型(Nielsen 等，1980)。

所观察到的低能电子衍射(LEED)花样中较简单者常常可以用结构模型加以解释。吸附物种已知的范德华尺寸(定义为每个原子的范德瓦尔斯半径)导致大体上密排的满意结构。这对于惰性气体更加直观。例如，对于在 Ag(111)表面无公度覆盖层中的 Xe、Xe－Xe 和 Xe－Ag 原子间距与其范德瓦尔斯距离接近(Stoner 等，1978)。对于分子来讲，最好的结构模型常常涉及"平躺"(flat-lying)分子，它们紧密排列成超点阵(Firment 和 Somorjai，1977)。

• p. 507 •

物理吸附容许多层结构的形成，它们通常按它们自己的点阵常数在任何衬底上生长。例如，暴露 Xe(111)表面的氙膜可在 Ir(100)衬底上生长，LEED 分析表明保持了块体 Xe 的 f.c.c. 结构(Ignatiev 等，1971)。

8.5.2 原子化学吸附位置及键长

仅就其有序特性而言，已研究过数千种原子化学吸附系统(Ohtani 等，1987)。非常普遍的情况是化学吸附的原子在表面上有很好的有序性，特别是当覆盖率为每单胞 0.25、0.5、0.75 等等特定数值，能够发展规则的超点阵时更是如此。在许多场合下，随着温度的升高，可观察到有序-无序转变。

我们首先讨论化学吸附原子的吸附位置问题。金属表面上简单的原子吸附结构一般可用高配位数位置的占有情况来描述，如图 8-10 所示。比如，Na，S 和 Cl 毫无例外地在金属表面的"凹坑"位置上吸附，与尽可能多的金属原子形成化学键(Van Hove 等，1989)。

对于较小的吸附物，如 H，C，N 和 O 原子在金属表面的吸附，事情要稍微复杂一些。而所有的吸附物种在半导体表面的吸附看起来要更加复杂。相反，对于其它类型的衬底如绝缘体和合金的化学吸附，关于晶体学的研究工作很少。

对于更复杂的原子吸附现象，仍然存在优先选择高配位数位置的倾向。但是，吸附原子常常渗透进入衬底第一层，或者甚至更深。渗透原子可能成为间隙原子(如金属上的小原子)，或代位原子(在半导体和化合物的情况更为普遍)。在两种情况下，特别是在覆盖率

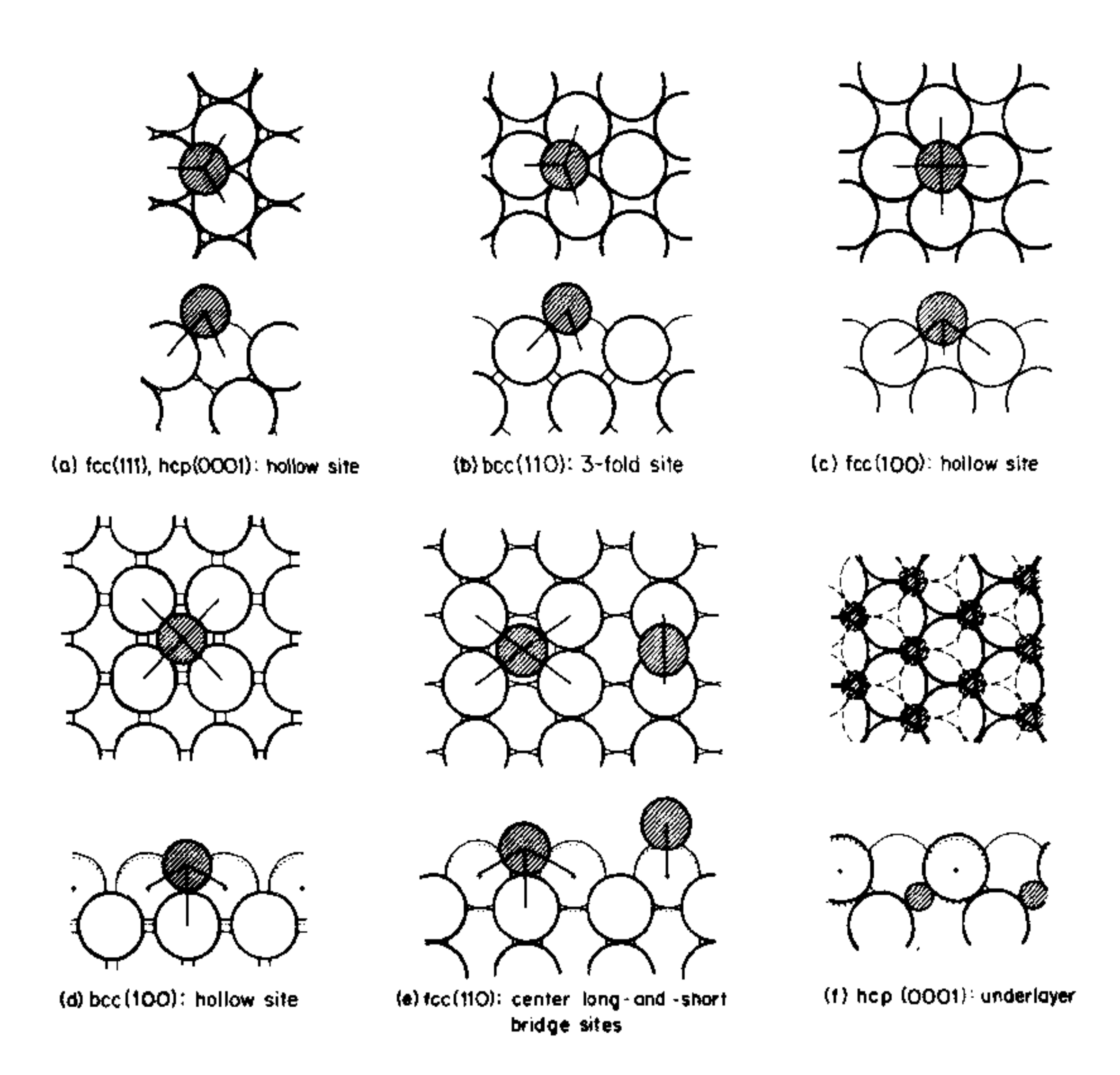


图 8-10　各种金属表面普通原子吸附几何环境的顶视(上)和侧视图(下)。画斜线的圆是吸附原子,虚线圆表示吸附发生之前的金属原子,而相应稍许发生位移的实线圆圈表示发生吸附以后它们弛豫后的位置(位移大小按比例画出)

较大时,最终的结果都将导致表面重构。例如,N 的单原子层可以最小的畸变渗透到 Ti(0001)的头两个原子层之间的八面体间隙位置(Shih 等,1976)。C 和 N 两者都可钻入 Ni(100)表面的凹坑位置,几乎与最外层的 Ni 原子共面(Onuferko 等,1979;Wenzel 等,1988)。最近邻的 Ni 原子也被侧向推开大概 0.04nm,是一个吸附物诱导重构的很好例证(见 8.5 节)。

· p. 508 ·

也许至今唯一一个搞清台阶上的吸附原子结构的例子是用 X 射线光电子衍射研究 Cu(410)上的 O 的结果(Thompson 和 Fadley,1984)。Cu(410)表面由 3 个原子宽的(100)平台所组成,O 原子在平台上凹坑位置自我排列成 c(2×2)阵列,参见图 8-11。氧原子在台阶棱边上与两个相邻 Cu 原子成键;键的排列与 4 重凹坑位置相像,但周围 4 个 Cu 原子中一个没有了。

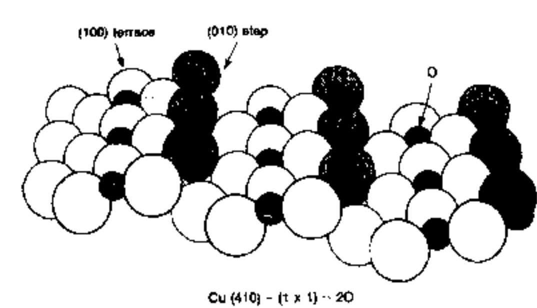


图 8-11　Cu(410)表面吸附氧(较小的黑色圆圈)的透视图。台阶棱边为灰色原子，在小平台上的覆盖率接近每单胞 1/2

半导体表面的原子吸附一直存在争议；曾经提出了许多彼此矛盾的结构分析结果，要使整体图像变清晰看来还得要相当时间。但人们已经判明吸附位置的 3 种主要倾向：低配位数吸附原子，高配位数吸附原子，以及代位原子。

有些原子在 C(金刚石)，Si，和 Ge 的(111)表面吸附，覆盖在理想切割表面的悬键上。比如 H，Cl，Br 和 I 在 Si(111)上选择覆盖位置，通过与硅原子的单配位成键(MacLaren 等，1987)。这些吸附原子的作用是使块体 Si 点阵向外延续，当覆盖率足够大时清除任何清洁表面的重构。

· p. 509 ·

第二种倾向可以用 Si 和 Ge(111)上的一些吸附原子来说明，在较低覆盖率时，好象倾向于 T_4 吸附原子位置(与 Si 和 Ge 吸附原子在清洁重构表面中的占位相同，参见图 8-9)。吸附原子借此与最外面的双原子层中的四个衬底原子成键。这样的例子有 Ge(111)上的 Pb(Huang 等，1989)，以及 Si(111)上的 Al(Huang 等，1990 b)和 Ga(Kawazu 和 Sakama，1988)。从这些结果看起来好象是较大的吸附原子引起衬底的较大畸变。

第三种倾向涉及吸附物向衬底的代位式渗透。例如 Si(111)表面上 B 的吸附：B 不采取 T_4 位置，而是和直接在 T_4 位置下面 Si 原子(即图 8-9 中的中心原子)交换位置(这个代位原子位置叫做 B_5 位置)(Huang 等，1990 a)。另一例子是 GaAs(110)上的 Al，这儿 Al 代位式地替换了 Ga 原子，并在较大程度上维持了清洁 Ga(110)表面的弛豫(Kahn 等，1981)。

下面我们将讨论吸附物和衬底原子之间的键长。观察到的键长一般与相应块体化合物和分子中实际测量的键长相差在 0.01nm 以内。在有些情况下，其精确度足以探测到有化学意义的键长变化。作为一个戏剧性的例子，当 Cs 在 Ag(111)表面上的覆盖率从每单胞 1/3 变到 2/3 时，Ag—Cs 键长从 0.320nm 变成 0.350nm(Lamble 等，1988)。在此情况下，吸附物的电荷状态随覆盖率的改变而改变(通过表面功函数的变化可观察到)，从而影响到键长的变化。这也意味着一种从吸附物间交互作用所期待的效应，吸附物层越致密，吸附原子与衬底之间的键合就越弱。

8.5.3　原子多层膜

原子多层膜生长的研究绝大多数情况是金属表面上的金属沉积，以及半导体表面上的半导体或金属沉积(van der Merwe，1984；Vook，1982；Ludeke，1984)。也有氧化物和其它化合物的研究，但很少进行细致的结构分析。我们感兴趣的有两个方面：(1) 生长模式，是一层一层地生长，外延生长，还是三维晶粒生长；(2) 生长膜和衬底之间的界面结构。对于金属来讲，最引人注意的是生长模式，而对于半导体沉积来讲更大的兴趣是在界面的结构。

8.5.3.1 金属表面上的金属吸附

迄今至少已有400例以上关于金属表面沉积金属层结构的报道(Ohtani等,1987)。在覆盖率较小时,大多数金属吸附层形成有公度的有序覆盖层:覆盖层的单胞与衬底的单胞密切相关。此外,在许多情况下都可观察到(1×1)LEED花样。这说明这些吸附的金属原子彼此互相吸引形成了二维密排的小岛。相反,如果这些吸附的金属原子互相排斥,就会观察到一种无序的LEED花样。这正是在过渡族金属表面吸附碱金属时发现的情况,因为荷电的吸附原子之间的交互作用是排斥的。

· p.510 ·

有些金属采取一层一层的生长方式,而其它的金属则形成三维的小晶粒("小球")。在许多情况下,生长模式落在上述两个极端之间。用比较吸附金属和衬底金属表面张力来说明生长模式的规律的企图是失败的,迄今为止,并不存在可以预测在任何特定情况下金属薄膜生长机制的简单规律。

多亏经常出现简单的(1 × 1)结构的覆盖层单胞,我们已经对层状生长的限度从结构细节上进行了透彻的研究。令人惊异的是其点阵对于块体材料来说是不利的亚稳薄膜的生长。Fe在Ni(100)(Lu等,1989)和Cu(100)(Clarke等,1987)上的生长曾受到许多研究者的注意:可以让Fe生长成类似f.c.c.点阵(是Cu的f.c.c.点阵的延续),而不是它的块体b.c.c.结构。在室温下,形成一种(1×1)的花样,很可能还伴随着一些衬底和覆盖层之间的互扩散。覆盖层之间的间距既随覆盖层而变化,对于给定的覆盖层,又随着薄膜厚度的增加而变化,这样Fe膜最终将不再采取完美的立方点阵;但是Fe是12配位数的,与f.c.c.点阵一样。这样一些效应就金属薄膜的磁性的观点来讲,有着特殊的意义。看起来,与薄膜生长的几何条件很有关系。

当块体点阵常数与衬底点阵常数不同的金属进行外延生长时,金属覆盖层可能发生相当程度的应变。在Ni和Cu(100)上生长亚稳的Fe膜时就是如此。因此,外延生长在某个阶段必定会伴随着点阵常数的变化。取决于外延层和金属衬底材料的搭配情况,这种变化可能在仅仅生长几层,或许多层以后发生。离界面十几层左右,这种变化还可能还会伴随着位错的出现。

8.5.3.2 半导体表面上的多层生长

半导体表面上的多层生长对于半导体工业具有极其重要的意义:它与半导体-金属接触,半导体-半导体异质结,及半导体超晶格等(指不同成份原子层的交替生长)的形成和电学性质密切相关。但是,对于在亚纳米水平的结构信息却了解不多。更定性的来讲,我们在上面所讨论过的许多关于金属-金属界面的特征,想当然地被认为也适用于半导体(Ludeke,1984)。

对于这样的界面结构信息很少的原因之一是研究深埋界面的困难性。即使界面掩埋在真空表面以下仅仅几个原子层,能够用来研究掩埋结构的实验手段就很有限。在这个方面应用最成功的技术是高能离子散射(HEIS),同时LEED,SEXAFS和LEIS也曾对浅埋界面的研究做出过贡献。

曾对一些Si和金属硅化物界面进行过详尽的研究。例如Si(111)$-NiSi_2$(111)界面

(Vlieg 等,1986)和 Si(111)－$CoSi_2$(111)界面(Fischer 等,1987)。上述两种情况下,两种材料在平行于界面的方向上点阵常数的配合都很好,从而形成(1×1)的表面点阵。尽管 $NiSi_2$ 和 $CoSi_2$ 点阵十分相似,但在这两种情况下,跨越硅-硅化物界面的键合情况在形貌学方面仍有些轻微的差别。

• p.511 •

8.5.4 分子吸附

关于吸附分子造成的有序 LEED 花样的报道已超过 400 例(Ohtani 等,1987)。迄今为止,研究得最多的衬底材料是金属。铂衬底是应用最广泛的衬底,无疑是归因于它在多相催化技术中的重要性。最普通的吸附物种是 C_2H_2(乙炔),C_2H_4(乙烯),C_6H_6(苯),C_2H_6(乙烷),HCOOH(蚁酸)和 CH_3OH(甲醇)。

对于有机化合物的吸附,通常在较低的温度下可观察到有序的 LEED 花样。它们常常可以用密排分子层来加以解释,与已知的范德瓦尔斯尺寸和形状吻合。这些有序的结构通常与衬底点阵是有公度的,表明了在择优位置的强化学吸附。看起来好象许多碳氢化合物分子是平躺在表面上的,用未饱和的 π 轨道和表面成键。相反,非碳氢化合物分子形成的 LEED 花样预示着多种键合取向。比如,发现 CO 和 NO 强烈倾向于采取一种直立的取向。然而,在加热时,不饱和的碳氢化合物吸附物会脱氢,并通过脱氢的位置键合形成新的物种,常采取直立位置。乙川(ethylidyne,CCH_3)即是一例,可以在加热时从乙烯(C_2H_4)形成。乙川和乙烷具有相同的空间结构,但在一端的三个氢原子被三个衬底原子代替,参见图 8-12。

8.5.4.1 分子吸附位置和有序化

当吸附物-衬底化学键很强而且局域化时,分子明确表现出对于特定吸附位置的择优趋向,而且有序程度很高。比如,乙川(CCH_3)通过一个碳原子和许多 f.c.c.(111)表面上的 3 重配位凹坑位置成键,有序化成为一种(2×2)覆盖层(Koestner 等,1982;Koestner 等,1983),参见图 8-12。

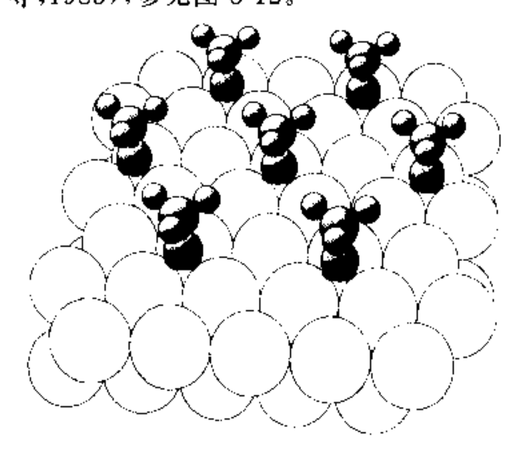


图 8-12 乙川(CCH_3)在 Rh(111)上的(2×2)有序结构的透视图。氢原子和碳原子分别为图中的小和中等大小圆圈

当吸附物分子较大,且同时与许多金属原子成键时(如平躺在表面的苯),对特定位置选择的倾向较小,取决于金属且容易受共吸附物种(比如象 CO 之类的受主)的影响。例如,当和 CO 共吸附在 Rh(111)表面时,苯会将其中心从一种桥位置移动到一种凹坑位置。在这种情况下有序化程度相对较弱。因此,苯在室温下不会在 Pd 和 Pt(111)表面有序化,在 Rh(111)上有序化很弱(但是,与 CO 共吸附时通过强交互作用产生稳定的有序,见 8.5.5 小节)。

在弱化学吸附的情况下,如 CO 和 NO 的吸附且不发生分解时,也只有很小的位置选择倾向,有序化也同样不显著;这样的分子对于吸

附位置的选择取决于金属和覆盖率，以及共吸附物种，同时发现有序-无序转变温度较低。

• p.512 •

8.5.4.2 CO和NO的吸附

已曾在十几种表面结构，主要是密排金属表面进行过吸附CO和NO的详尽结构研究(Ohtani等，1987；Ohtani等，1988 b)。这些研究证实了基于振动频率的吸附位置分配，它们原来是从金属-羰基化合物和类似络合物导出的(Albert和Yates，1987)。在许多金属上，CO在低覆盖率时倾向于选择低配位数位置，例如Rh(111)表面顶部位置的线性配位，参见图8-13。但是，低覆盖率位置强烈依赖于衬底金属和晶体学表面：在Pd(100)上是桥位置(见图8-14)，而在Pd(111)上则是3重凹坑位置(见图8-15)。

在更高的覆盖率下，配位数一般也会增加，倾向于两重的桥位置和3重的凹坑位置(但绝不会是4重凹坑位置)。

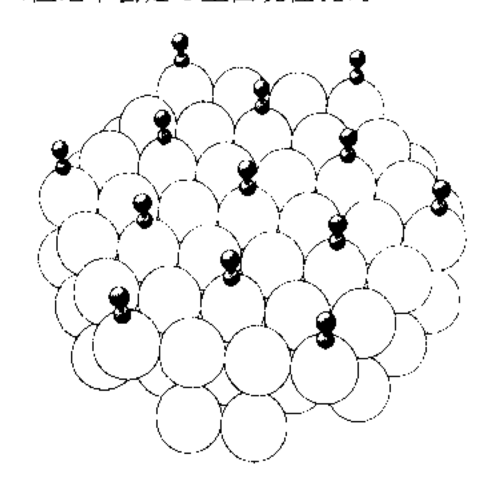


图8-13 CO在Rh(111)上的透视图，吸附在顶端位置(金属C—O键是线性的)。CO分子与表面垂直

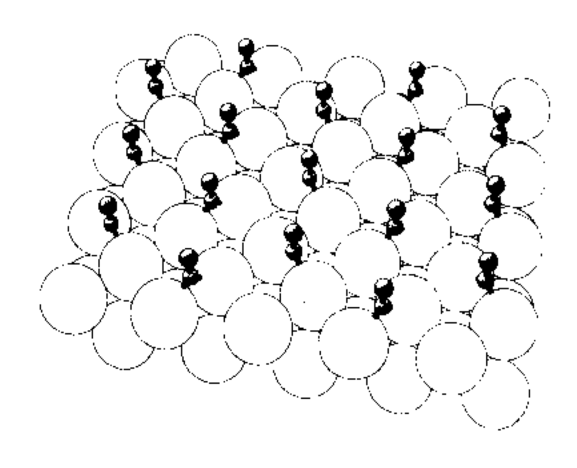


图8-14 CO在Pd(100)上的透视图，CO分子垂直于表面，吸附在在两个可能方位的桥位置(二重的金属C—O键)

• p.513 •

金属C键长发现随着配位数的增加而急剧增加，而C—O键长在同时稍有上升(Ohtani等，1988 b)。这再次和金属-羰基化合物络合物的情况一致，且证实了振动频率的降低意味着C-O键的弱化。

在某些金属上，CO更倾向于发生分解，人们也许预期会观察到它们以吸附原子结构存在(我们在这儿不讨论完全分解为单个C和O吸附原子的情况，对于元素周期表左边的金属来说这是一个普遍的现象；然后发生分解的原子的行为就像我们在8.5.2小节讨论过的吸附的原子一样)。铁是一个处于与CO强烈反应和较弱反应金属表面的边界

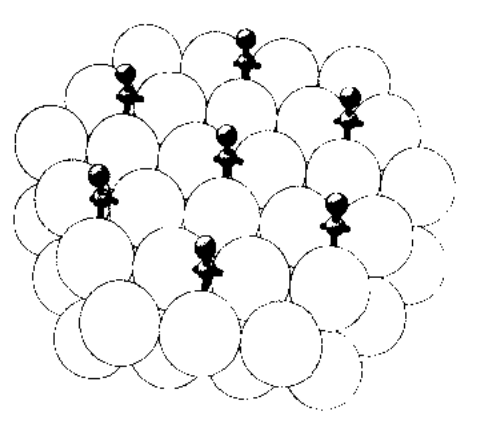


图8-15 CO在Pd(111)上的透视图，吸附在凹坑位置(3重配位的金属C—O键)，CO分子垂直于表面

的元素。采用前向聚焦技术发现CO在Fe(100)上的表现的确不一般。在这个表面上CO分子与表面法线倾斜55°，很可能是向4重凹坑位置一边倾斜(Saiki等，1989)。

在高覆盖率下，吸附原子变得拥挤起来，部分CO和NO分子不得不跻身于低对称性位置。例如，当在Rh(111)表面上的覆盖率达到每单胞3/4时，1/3的吸附CO分子占据桥位置，剩下的分子被推离顶端位置大约0.05nm(Van Hove等，1983)。NO在同样的情况的表现与CO一样，但由于这种分子的堆积直径较小，因此离开顶端位置的位移只有CO的一半大(Kao等，1989)。

在这些结构中没有对于CO偏离表面法线的倾斜的明确痕迹，但用角度分辨的光发射谱和其它分析技术在几种密排结构观察到大约10°的倾斜。LEED研究发现C—O轴线在密排的Ni(110)-(2×1)-2CO结构上倾斜17°(Hannaman和Passler，1989)，参见图8-16。

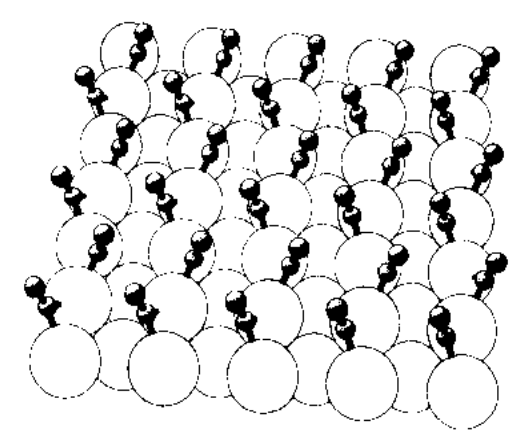


图8-16 CO在Ni(110)上透视图。由于在空间上的拥挤，CO分子相对于表面法线在两个相反方向上倾斜17°。因此每一个(2×1)超点阵单胞有两个CO分子

CO或NO与其它吸附物种的共吸附显著地影响吸附位置，甚至可能导致它们的分解。显然CO和NO是表面状态十分有效的监测剂。它们对于表面的完整性、覆盖率和共吸附的变化反应强烈，这些变化情况很容易通过振动分析探测(如HREELS和IRAS)。

C—O和N—O键长在吸附状态一般与在气相的值0.115nm接近，存在共吸附时可能膨胀至0.117nm(Ohtanni等，1988 b)。金属C和金属N键长随吸附位置的不同变化很大，而随金属种类的变化较小。比如，对于顶端位置，Rh-C键长为0.195nm(Rh的单重C配位)，在桥位置为0.202nm，而在3重的凹坑位置为0.216nm(后者由于共吸附引起)。

• p. 514 •

8.5.4.3 直链碳氢化合物的吸附

曾对在若干过渡金属表面上吸附的乙炔和乙烯进行过研究，基于这些采用多重技术的研究结果，一般认为它们是平躺在金属表面上的。乙炔在几种f.c.c.(111)表面上的几何环境如图8-17所示。从理论上推测，吸附分子应当发生偏离其气相线性或平面结构的畸变(Gavezzotti和Simonetta，1980；Kang和Anderson，1985)，且为HREELS的研究所证实(Ibach和Lehwald，1981；Steininger等，1982)。NEXAFS的实验观察发现C—C键的伸长(Stohr等，1984)。观察到的C—C键长对于乙炔和乙烯分别是大约0.145和0.149nm(作为比较，气相状态值分别为0.120和0.133nm，气相状态乙烷C—C单键键长为0.154nm)。用NMR技术观察到在Pt微粒上的乙炔C—C键的类似伸长情况(Wang等，1985)。这些影响归因于强重杂化作用，碳原子向着sp^3杂化改变以便和金属原子形成较强的新键。这引起C—C—H键角更倾向四面体角度。C—C键的伸长引起分子内部的弱化。

乙烯详尽的吸附结构目前除它与表面的平行性和它的C—C键长膨胀到接近单键长

度以外，别的还不清楚。

乙川可以很容易地从乙炔或乙烯获得，从每个分子加上或去掉一个氢原子就成(Koestner 等，1982；Koestner 等，1983)。这是一种在许多金属表面十分稳定的物种，至少在那些暴露 3 重凹坑位置的金属表面如此，见图 8-12。乙川也能在诸如在 f.c.c.(100)表面的 4 重凹坑位置上形成(Slavin 等，1988)。另一方面，有些金属，比如 Ni，倾向于打断乙炔或乙烯的 C—C 键，因此不会产生稳定乙川。

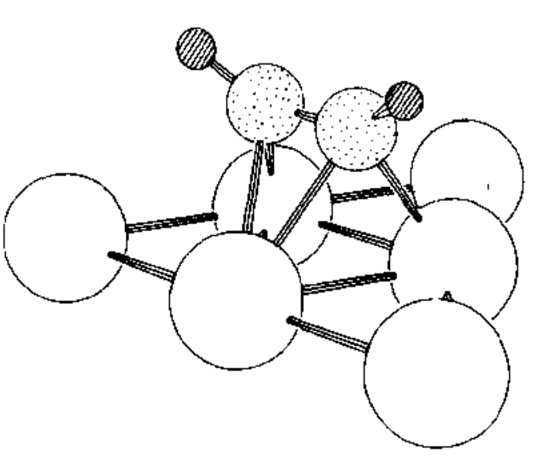


图 8-17　乙炔在 f.c.c.(111)表面上的透视图。理论预测氢原子将相对于 HCCH 气相直链结构发生弯曲偏离表面(如图)

乙川的 C—C 键的取向在几种过渡族金属的情况下是与其 f.c.c. 表面相垂直的。与金属原子的键合发生在如图 8-12 所示的三重配位凹坑位置。所形成的键长发现与金属有机络合物相当吻合。特别地，C—C 键的长度在单键和双键键长之间，在 0.145 至 0.155nm 的范围。金属 C 键长在 0.200 至 0.212nm。

• p. 515 •

8.5.4.4　苯的吸附

苯的吸附平行于 f.c.c.(100)，f.c.c.(111)和 h.c.p(0001)表面，也许还在其它的密排表面(Ohtani 等，1988 a)。与 CO，NO 和原子吸附物种相比，苯不易在密排的金属表面有序化。在室温下，苯根本不会在 Pt 和 Pd(111)上有序，而在 Rh(111)发生弱有序现象(LEED 电子束的短时间曝光就足以破坏其有序结构)。

苯的吸附位置是可变的，取决于金属种类，晶体学表面类型和共吸附物种。迄今为止，仅仅确定了在 f.c.c.(111)表面上的位置(Ohtani 等，1988 b)。在 Pt(111)表面，苯分子将自己的中心位于桥位置，而无论是否和 CO 混合(Ogletree 等，1987；Wander 等，1991)，参见图 8-18。在 Rh(111)上，发现纯苯层占据同样的位置，但在存在 CO 共吸附的情况下，冒出了一种 3 重的凹坑位置(Van Hove 等，1986 b；Lin 等，1987)。在 Pd(111)表面存在 CO 时，也发现 3 重凹坑位置的存在，并不清楚纯苯层的吸附位置。因为 3 重凹坑位置在其它晶体学表面并不存在，对于这些例子中某些情况来说，这已经预示着吸附位置的改变。

• p. 516 •

苯的碳环在金属表面的高度随金属种类而改变，这已为对在 Pd、Rh 和 Pt(111)表面上 CO 共吸附结构的 LEED 研究确定(Ohtani 等，1988 b)：在 Pd(111)上最大，在 Pt(111)上最小，而在 Ph(111)上中等。另一更加显著的趋势是碳环半径的膨胀：在 Pd(111)上，其半径接近于气相状态值(0.140nm)，在 Pt(111)上增大 0.035nm，而在 Rh(111)上其值为两者之间(这些值也适用于 CO 共吸附的场合)。Pt(111)上的纯苯 C—C 键长平均膨胀约 0.012nm，这再次表明一个吸附分子可能影响附近的其它吸附分子的结构。

此外，对化学吸附苯的 LEED 研究显示了相对于气相状态的 6 重对称的苯环转动对

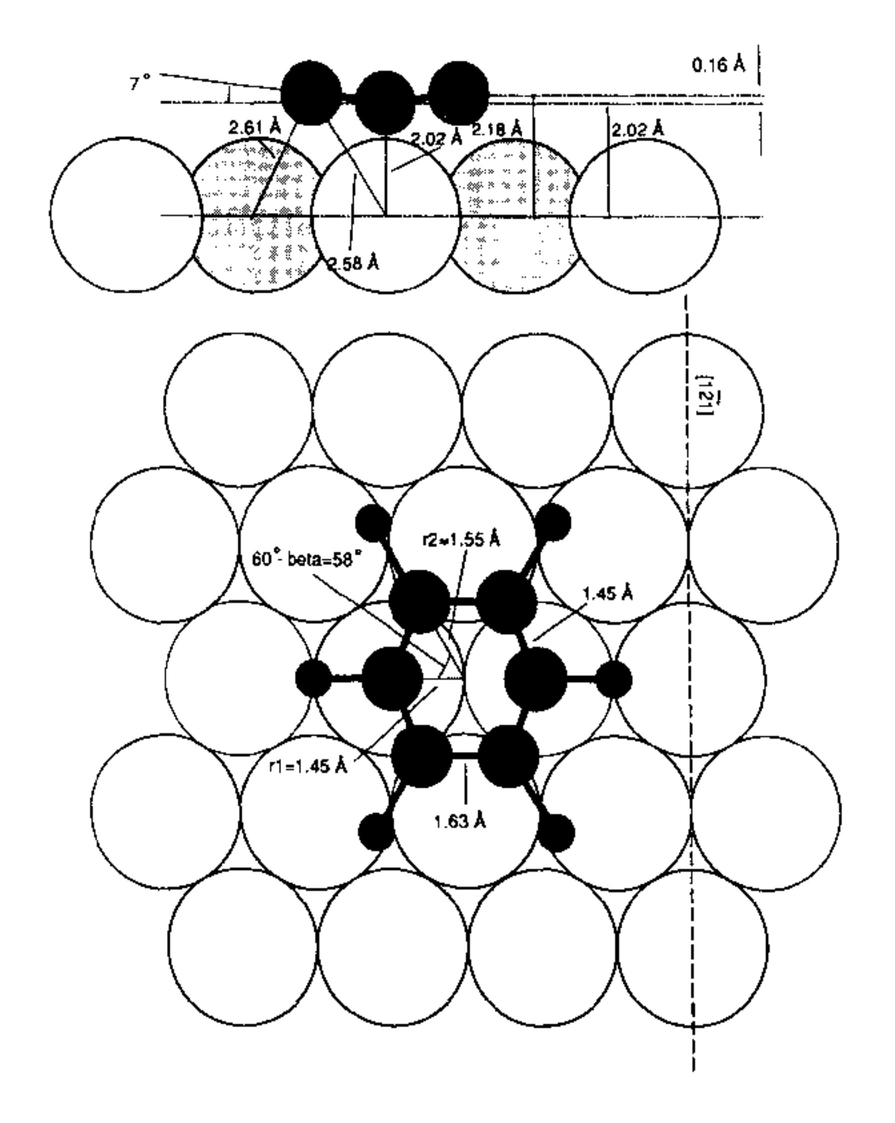


图 8-18　Pt(111)表面上无序苯的顶视和侧视图，包括偏离气相状态苯的畸变(H 原子的位置是猜测的)。侧视图(上)显示了碳环偏离平面的翘曲，以及选择的 C 金属键长值。顶视图(下)给出了 C－C 键长和苯环的半径

称性的减小。这表现在同一苯环上的长键和短键上。当吸附发生在一个凹坑之上时，其对称性就是 3 重的(有 3 个镜面，如 Kekule 畸变)，而在一个桥位置之上时则变成二重对称(有两个正交的镜面，见图 8-18)。

8.5.5　共吸附

已知在两种或多种原子或分子吸附物种发生共吸附时，形成超过 150 种有序结构(Ohtani 等，1987)。在一般情况下，可把共吸附表面结构分为两大类：协调吸附(cooperative adsorption)和竞争吸附(competitive adsorption)(Kao 等，1988)。在协调吸附的情况下，两种吸附物种彼此很好地混合并互相渗透。在竞争吸附的情况下，吸附物种发生偏聚而分离成不混合的畴。已经发现，一般说来，当两个吸附物种相对于金属表面具有相反的施主受主特征，即一种吸附物是电子的施主，而另一种吸附物是电子的受主时，将出现协

调吸附。竞争吸附则多在两种吸附物均为同一类型，即两者都是施主或都是受主时出现。然而，有些吸附物种，如CO，是不确定的；同一吸附物也许有时是施主有时是受主。

例如Na（施主）和S（受主）在Ni(100)表面上共吸附时很好混合并有序化。作为两个组元覆盖率的函数，有可能得到不同的结构。但是这些结构的一个共同点是：每一个吸附物都尽可能多地被另一种吸附物包围；因此Na被S所围绕，反之亦然（Anderson和Pendry，1976）。这表明在施主吸附物和受主吸附物之间存在吸引力。

一个很好的类比是离子晶体的块体结构，如NaCl：这儿正离子为负离子所围绕，反过来也一样。对于在金属表面的吸附来说，事情并没有这样简单，因为金属中的电子会感应出在表面之下的反号镜像电荷。这就产生等效偶极子，每一个偶极子由一个吸附物和一个镜像电荷所组成；当施主变成受主时，偶极子就反向（"反偶极子"）。这样我们就可能有几种偶极子偶极子交互作用：偶极子反偶极子的交互作用是吸引的，因此是能量有利的，而偶极子偶极子和反偶极子反偶极子是排斥，因此是不利的。但是，即使是偶极子相互作用模型，对于共吸附来说，也是过分简化了、忽略了各种与衬底有关的和动力学交互作用（Mate等，1988）。

曾广泛地研究了在Pd(111)，Rh(111)和Pt(111)上面分子的共吸附结构，采用的吸附物对包括下列物质的组合：C_2H_2，C_2H_3（乙川），C_6H_6，Na，CO，和NO（Mate等，1988）。其中，碳氢化合物和Na在吸附时将电子转移给Rh(111)（如功函数变化的测量所示）：它们是施主。CO和NO电子转移的特性与此相反，它们是受主，至少在这种情况它们是如此。

· p. 517 ·

Rh(111)上乙川和CO（或NO）的组合，如图8-19所示，特别引人注目。它产生一种近乎化学惰性的单分子层：这种单分子层能够抵抗常压下空气的侵蚀长达数分钟（而不是像多数金属上覆盖层结构那样一接触空气就立即氧化）。

共吸附引起有序化的更进一步的实例是苯和CO在Pd(111)，Rh(111)和Pt(111)表面上的混合的情况（Ohtani等，1988 b）。正如前面所述，苯单独在室温下以一种无序或弱有序的方式吸附。然而，向这些无序的覆盖层添加CO会产生有序的表面结构，如图8-20。所形成的结构十分稳定，又一次表明在共吸附物之间存在很强的吸引交互作用。请再次注意施主（苯）是

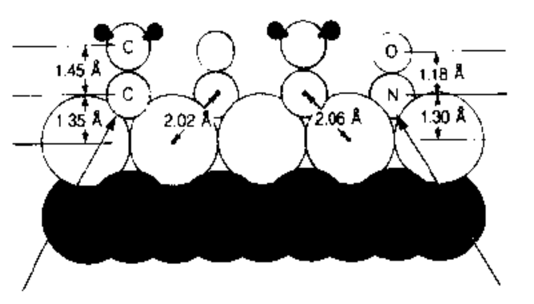


图8-19 Rh(111)表面上混合的NO+乙川侧视图（上）和近似垂直的顶视图（下），给出了选择的层间距和键长值（H的位置是猜测的）。中等大小和大圆圈分别表示NO和金属原子

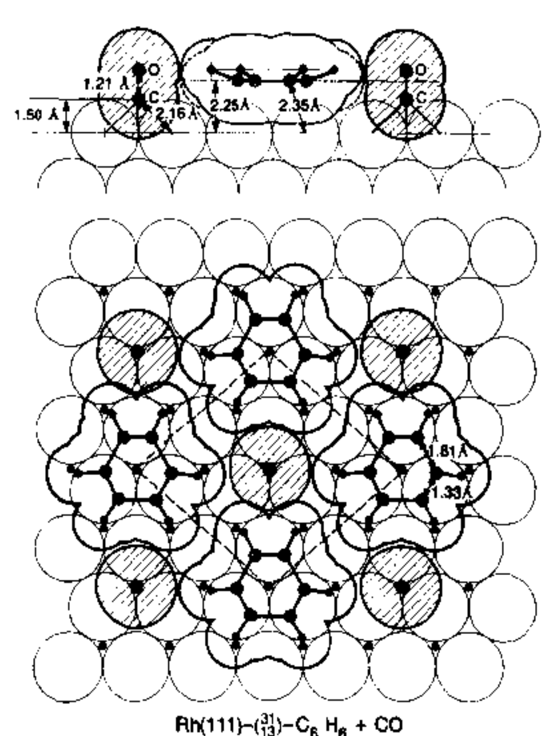


图 8-20 苯和 CO 以 1 : 1 比例在 Rh(111)表面上共吸附的侧视(上)和顶视图(下),形成一个如虚框所示的单胞。图示的范德华半径假定是覆盖层原子的数值。画阴影的是CO分子。大黑点表示的是 C 和 O 原子位置,与之相连接的小黑点表示猜测的氢原子位置,其它小黑圆点表示在第二层的金属原子

如何为受主(CO)所围绕的,反过来也一样。
· p. 518 ·

已经观察到吸附物之间的好几种交互效应。一种效应是吸附位置的改变。对于 CO,乙川和苯,吸附位置的改变是由于共吸附引起的。例如,施主共吸附物使 CO。向更高配位数位置重新定位。另一个例子是,纯乙川在 Rh(111)表面只能选择两种可能的 3 重凹坑位置(即所谓的 h.c.p 位置)中的一种吸附。但共吸附 CO 后,乙川吸附位置改变为f.c.c.凹坑位置(不同点在于第二原子层在此种位置的下面没有原子)。然而,对这两种原子位置乙川分子的结合能所做的计算表明它们实际上是等同的。看起来好像归因于共吸附本身的某种效应一定是在起作用。

另一种效应是键长的变化。在 8.5.4.4 小节我们提到过苯由于 CO 的共吸附所发生的键长变化(Ohtani 等,1988 b)。当在 CO 分子层中混入另一吸附物种时,也发现了键长的变化。施主吸附物引起 C—O 键长的少许变长,大约 2pm 左右(在发生向着更高配位数位置占位改变,以及电荷转移时似乎同时产生键长变化)。与此效应相联系的是振动频率的较大改变,这在 CO 的情况下可以清楚地说明:当键由于共吸附而伸长时(即键变弱),C—O 键的伸展振动频率降低(在某些情况下可降低到 25%)(Ogletree 等,1986)。

8.5.6 吸附物引起的弛豫

在一个表面上的化学吸附改变了表面原子的化学环境,因此也就影响了表面的结构。特别地,在吸附时,由于衬底表面原子向理想块体点阵位置方向移动回来(有时甚至过头了),因此任何清洁表面的弛豫一般说来都会因为吸附而降低(Somorjai 和 Van Hove,1989;King,1989)。更深原子层间距的弛豫也常常因为发生吸附而降低。此外,越来越清楚,还会引起围绕每个吸附原子位置很小的(0.01nm 程度的),不在表面法线方向上局域性崎变。

原子层间距向外的弛豫的一个好例子是在 Ni 和其它 f.c.c. 金属的(110)表面上的原子吸附(Somorjai 和 Van Hove,1989)。清洁的(110)表面典型情况下最外层间距相对于块体值收缩大约 10%(0.01 至 0.015nm)。在发生吸附时,这种收缩减小到小于 3~4%(3~5pm)。

吸附物在维持已存的清洁表面重构时也会引起弛豫。这发生在 Ir(110)表面上吸附 S

时；缺列型结构保持下来了，而原子间距恢复到接近其块体材料值(Chan 和 Van Hove，1987)。

人们期待在其它类型衬底(如半导体表面)也有同样的效应。比如在Si(111)表面上的H，相对于亚稳的清洁(1×1)表面，使最上面的硅层弛豫至非常接近理想块体点阵位置(Jepsen 等，1980)。还有，GaAs(110)上沉积的Sb清除了清洁表面的很大转角，重新建立了块体结构至0.01nm的精度(Duke 等，1982)。但是，更经常地伴随着吸附的是重构的改变，我们将在下面进行讨论。

· p. 519 ·

8.5.7 吸附物引起的重构

吸附原子可能以多种方式引起表面的重构(Somorjai 和 Somorjai 和 Van Hove，1989)。有一种比较温和的重构形式，发生时衬底原子向各个方向进行很小的位移，并借此改变衬底的单胞(位移型重构)。相反的情况则是由于吸附原子的引入去掉原来清洁表面的重构。从一种重构形式转变成另一种形式也是可能的。吸附原子可能进一步引起新化合物的形成，或可能改变在现存化合物上的表面偏聚。在较大的尺度上，曾发现吸附原子引起表面的宏观形貌改变。

表面重构所需的能量是从吸附原子和衬底之间键能的增加得到补偿的。因此，这样的表面重构预期只在发生化学吸附时出现，此时吸附物衬底键能与衬底原子之间的键能相似或更大些。这显然就是碳、氧和硫在许多过渡族金属表面吸附的情况。

8.5.7.1 吸附诱导的位移型局部重构

吸附原子可能使衬底原子发生位移以提供更好的吸附物衬底键合，这样便导致衬底上一个新的单胞(King，1989)。这是上面所讨论过的吸附物诱导的弛豫问题的一般化。局部位移都在同一数量级，顶多为一个纳米的百分之几。

碳和氮在Ni(100)表面的吸附(Onuferko 等，1979，Wenzel 等，1988)，还有氧在Rh(100)的吸附(Oed 等，1988)所引起的结构改变很好地说明了这种效应，参见图8-21。吸附原子占据一种四重对称位置，并在平行于表面的方向向外推开近邻的金属原子而使四重对称位置膨胀。这就容许吸附原子更深地渗透金属表面，不仅与第一层的四个金属原子，而且还可以与第二层的一个金属原子成键。周围的金属点阵不能承受覆盖率为每单胞0.5时相应的压缩，相反强迫那四个金属原子的正方形绕表面法线转动。借此，可在容纳加入的外来原子的同时，使顶层的金属密度保持不变。

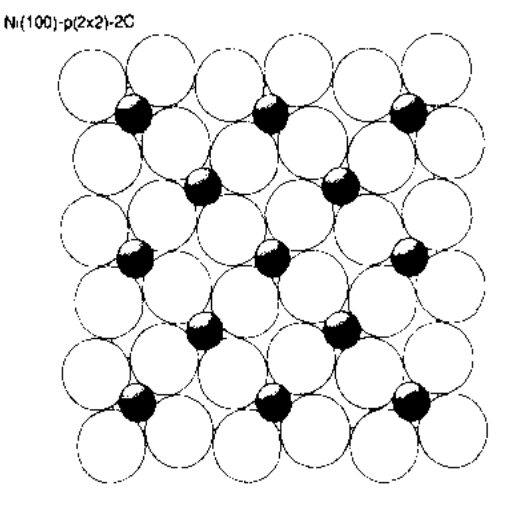


图 8-21 Ni(111)－(2×2)－2C 结构的顶视图。较小的黑色圆圈代表碳原子

另一个涉及发生转动以便更好地容纳吸附物的例子是Ni(111)上吸附O(Vu Grimsby 等，1990)。此时O原子在3重凹坑位置吸附，

并引起周围 3 个 Ni 原子围绕表面法线转动。在 Ni(100)表面上的 O,以及其它一些类似的吸附物结构,也会引起可以称之为重构的衬底弛豫。在这种情况下,弛豫是纯粹垂直于表面的。在 c(2×2)和 p(2×2)结构中,在第二层 Ni 中出现翘曲现象,而第一层 Ni 只是相对于清洁表面稍微向外移动一点。第二层 Ni 中正好在一个 O 原子(位于凹坑位置的中心)下面的 Ni 原子被向下推开,而其它原子则与此不同,这样就使原子面发生了翘曲(Oed 等,1989;Oed 等,1990)。

• p. 520 •

另一个吸附物诱导通过侧向位移而致的表面重构的例子是 Fe(110)上吸附 S(Shih 等,1981)。清洁的 Fe(110)表面可提供二重和三重配位的吸附位置。硫通过使二重和三重位置发生畸变,使之接近正方的凹坑位置,来使自己的配位数量大化。

双原子列是另外一种吸附物诱导的重构现象。特别地,它是在 f.c.c.(110)表面上吸附氢以后出现的(Kleinle 等,1987)。在 Ni 和 Pd 的(110)表面上,适当覆盖率的 H(每个(1×1)单胞 1.5 个吸附原子)引起衬底的一种(1×2)重构,此时相邻的密排金属原子列彼此靠近 0.02nm,从而原子列间出现宽窄相间的沟漕。这就制造出了较狭窄的通道,以便让氢原子能同时和更多的金属原子成键(然而,氢原子在这些结构中的位置还未完全确定)。

8.5.7.2 吸附消除重构

原子的化学吸附常常消除表面重构,产生一种更像块体表面的结构。

氢消除 Si(100),Si(111)和金刚石 C(111)表面上的重构,以及碳、氧或 CO 消除 Ir 和 Pt(100)和(110)表面重构即是这种效应的例子。电子受主,如 O 和 S,在清除表面重构方面特别有效。有时很小量的吸附物就足以清除一个表面重构,但多数情况需要相当于一个单吸附层的量才行。要清除 W(100)-c(2×2)重构,氢的吸附量必须达到每单胞为 2 的覆盖率(Passler 等,1985)。

吸附物的去除(比如用热解吸)则把过程反过来了:清洁表面的重构重新出现。但动力学效应可能陷住一种表面的亚稳状态,正如在 Ir 和 Pt(100)表面吸附少量吸附物时所观察到的那样(Heinz 和 Besold,1983)。

清洁的金刚石 C(111)表面有利于(2×1)的 Pandey 重构(Sowa 等,1988 a),参见图 8-7。每单胞 1 个氢原子的覆盖率使块体点阵终结恢复,发现在 LEED 的精度以内终结很理想(Yang 等,1982)。H 原子被认为是覆盖了这个理想切面的悬键。氢也以类似的途径消除 Si(111)表面的重构(Jepsen 等,1980)。清洁 Ir(110)有(2×1)缺列型重构:一层致密的 O 层可以消除这个重构,恢复理想的点阵终结。在此过程中,Ir—Ir 键长重新获得其块体值(Chan 等,1978)。

8.5.7.3 吸附产生重构

经常发现吸附物在原来清洁表面状态并未发生重构的表面上引起新的重构(Somorjai 和 Van Hove,1989)。往往只要一层原子的若干分之一就足以使整个表面重构。

• p. 521 •

电子施主,如碱金属,就是众所周知的能够引起金属表面重构的吸附物。例如,小覆盖率(每单胞 0.1 以下)的无序碱金属原子足以引起 Ni(Behm 等,1987),Cu(Copel 等,

1985)，Pd(Barnes 等，1985)和 Ag(Hayden 等，1983)的(110)表面重构，使之转变为(1×2)缺列型结构(图 8-5)。吸附在 Au(110)的(1×2)重构上的 Cs，在仅仅只有每(1×1)单胞5%的覆盖率时就可引起(1×3)的结构(Haeberle 和 Gustafsson，1989)。这个结构也是缺列型的，但沟槽比清洁表面的(1×2)结构深。一个可能的原因是，较大的碱金属原子在理想(110)表面由于失去原子列而形成的较深的沟漕中与金属原子的键合比在较浅的沟漕中更强(因为可以有更多的近邻原子)(Behm 等，1987；Jacobsen 和 Norskov，1988)。

总的说来，电子施主吸附物倾向于稳定金属的重构。这种稳定性为在 Ir(100)的六方重构上碱金属的吸附所说明(Heinz 等，1985a)。此时，清洁表面上的重构在存在碱金属时被保持下来。

然而，电子受主也能引起重构，常常发生化合物的形成(见第 8.5.8 小节)。氧在 Cu(100)上的沉积即是一例，但其体系引起了不小的争论。尽管最初认为在每(1×1)单胞0.5原子时形成的是c(2×2)花样，但实际上现在相信出现的是c(4×2)花样。而且，最初怀疑是简单凹坑位置吸附，现在认为更可能的是一种缺列型重构(Zeng 等，1989)。失去的原子列形成了有效的高低交替的台阶，与 Cu(410)上台阶等同。如 8.5.2 小节所讨论的那样，在 Cu(410)表面上的氧选择在小平台棱边上的凹坑位置，见图 8-11(Saiki 等，1989)；由此可想见氧在 Cu(100)上选择同样的吸附位置。

其它一些例子有：Ni(110)-(2×1)－O(Kleinle 等，1990)，Cu(110)-(2×1)－O(Parkin等，1990)，以及 Fe(211)-(2×1)－O(Sokolov 等，1986)。清洁的表面由密排的金属原子的“山脊”之间的沟漕所组成。氧取代了在脊上每隔一个的金属原子，形成金属和氧交替的脊，见图 8-22。

8.5.7.4 吸附引起的重构变化

有理由推断在清洁状态下已经发生重构的表面在存在吸附物时特别倾向于发生进一步的重构。这在半导体表面的情况更加明显。

• p. 522 •

吸附原子改变半导体的重构的例子屡见不鲜。然而，已经得到解决的结构数目不多。人们最关心的是诸如 Al，Ga，和 Pb 这样的金属原子在 Si 和 Ge(111)表面的吸附(Kawazu 等，1988；Huang 等，1989，Huang 等，1990b)。它们的吸附原子位置已在 8.5.2 小节讨论过(T4 吸附原子占位，见图 8-9)。衬底点阵围绕吸附位置的弛豫相当显著，最大位移可达约 0.03nm。吸附原子越大，位移也越大。可觉察的弛豫波及下面的第二个双原子层，此层是严重翘曲变形的。

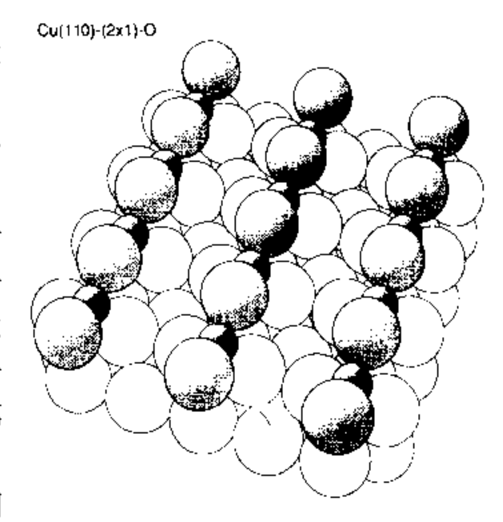


图 8-22 Ni(110)-(2×1)－O 结构的透视图，较小的黑色圆圈是氧原子，在浅灰色的 Ni 原子脊上替代 Ni 原子

在 W(100)和 Mo(100)上的氢提供了说明在金属表面的这个过程的例证(Estrup，1979；Hinch 等，1983)。清洁的 W(100)和 Mo(100)表面在低温下的特征是具有一种由长长的曲折链

状表面金属原子组成的重构表面。当氢原子吸附至半饱和的覆盖率时，其趋势是将这些长链打断，成为一个一个 W-H-W 或 Mo-H-Mo 三原子对(trimers)。每一个 H 可将一对 W 或 Mo 桥接起来，代替了原来的曲折长链结构(King，1989；Willis，1979)。

氧和氮也可改变 W(100)表面的重构。在低覆盖率下的研究表明，氧深陷到为四个 W 原子环绕的凹坑位置，这四个 W 原子在径向上被氧原子拉近约 0.02nm(Rous 等，1986)。在较高覆盖率下的研究表明氮原子也深陷于类似的位置，但由于此时覆盖率较高(每单胞 0.4 原子)，它引起最上面的 W 层小岛收缩，成为平均大小为(4×4)的收缩的"筏"(Griffiths 等，1982)。这是一个人们或许会说到在分子水平上形成化合物的例子，因为吸附原子与金属层相对地接近共面(对于 O 和 N 的层间距分别是 0.059 和 0.049nm)。

8.5.8 形成化合物和表面偏聚

通过吸附形成化合物时，发生一种类似块体化合物的重构。不断引入吸附原子也许有可能形成具有块体化合物三维点阵的厚膜。这种行为是金属表面氧化、氮化、碳化物形成、以及表面合金化的共同特征。所关心的问题包括诸如化合物是否有序，如果有序，生长中的化合物与衬底的取向关系是什么等等。点阵匹配也是一个重要的问题：沉积的大多数化合物与衬底的点阵不匹配(Somorjai 和 Van Hove，1989)。

金属氧化的最初阶段如图 8-23 所示。图中示出了已经吸附了亚单原子层氧的 Ta(100)表面，氧占据在第一和第二金属层之间的间隙位置(Titov 和 Jagodzinski，1985)。已经观察到氮化的一个中间阶段是氮向 Ti(0001)表面的第一和第二金属层之间渗透直至一个单原子层的量(Shih 等，1976)；氮在 Zr(0001)上的吸附也发生同样的过程(Wong 和 Mitchell，1987)。

在 8.5.7.4 小节我们曾经给出过另外一个形成单原子层化合物的例子：N 在 W(100)表面的沉积产生在平行于表面方向的点阵常数不同于衬底的二维 W_2N 化合物的"筏"。

曾观察到 Ni(111)上的 S 形成成份为 Ni_2S 的单原子化合物层(Kitajima 等，1989)。据认为其结构具有正方的 Ni 原子点阵，S 间隔地占据 c(2×2)的凹坑位置。

· p. 523 ·

金属硅化物通常是在硅表面吸附金属原子以后形成的。比如，在 Si(111)表面上沉积 Ni 时，NiS_2 以它的(111)表面为与衬底的界面生长(Vlieg 等，1986)。Co(Fixcher 等，1987)和其它过渡族金属的行为与此类似。例如，Al 在 GaAs(110)上沉积后形成代位式的

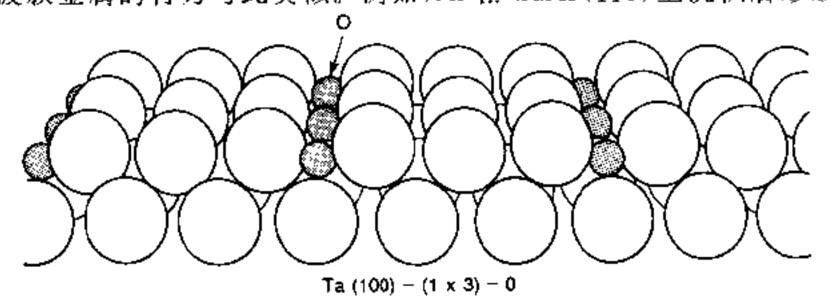


图 8-23 Ta(100)−(1×3)−O 结构的侧向透视图。氧为较小的灰色圆圈，位于表面的近四面体位置

GaAsAl 化合物(Kahn 等,1981)。

吸附物也可能在多组元系统中引起较大的表面成份变化,即产生表面偏聚(Somorjai 和 Van Hove,1989)。这种变化涉及垂直于表面方向的原子扩散,以及由此引起的键的破断和重新成键。在合金元素之间的化学吸附键能很不相同时,特别容易出现这种现象。

Ag—Pd 合金的行为即是一例(Bouwman 等,1972)。在任何块体成份下,清洁 Ag—Pd 合金表面总是富集银,因为 Ag 的表面能比 Pd 要低。在吸附 CO 时,表面成份迅速改变。因为 Pd—CO 的化学键比 Ag—CO 键更强,所以 Pd 原子向表面迁移,合金表面变成富 Pd。在加热时,CO 脱附,表面又重新变成富 Ag。

8.6 无序表面

在某个特定的临界温度以上(与覆盖率有关),许多有序的原子和分子覆盖层变成无序。如果衬底仍维持其晶态特性,吸附物仍维持某种择优的吸附位置,那么我们得到的是一种点阵气体。因此,无序的覆盖层由处于一种或几种特定吸附位置但不是长程有序的吸附物构成。发生重构的清洁表面也会经历这样的有序无序转变,例如 W(100)-c(2×2)和 Si(111)-(7×7)在临界点以上存在重构的无序形式。

在实验工作中无序和有缺陷的表面比完美的有序表面更加普遍。它们在各种技术中是实际表面的更现实的模型。如果我们考虑到缺陷的话,这就更正确了,缺陷的大部分都是无序的。然而,到此为止,还几乎没有在缺陷位置(台阶、空位、位错等等)确定过结构。

衍射技术在研究无序的长程性质方面极为有用,特别是对相图,相变的临界指数和双体相关函数。但衍射技术从本质来说对于从无序系统中获得短程信息的本领却十分有限。
· p. 524 ·

尽管如此,LEED 技术已经发展,可以从由无序层引起的漫散 LEED 花样提供局域成键信息(Saldin 等,1985;Heinz 等,1985 b;Van Hove,1988;Wander 等,1991)。这之所以成为可能主要是因为 LEED 中出现的强多重散射,这种多重散射提供了关于吸附物和衬底相对位置的信息。

SEXAFS 曾经应用于许多无序表面结构的研究。特别是包括在 Si(111)表面的原子吸附物(Citrin,1986;Rowe,1990)。在许多情况下吸附物改变或消除了清洁表面的重构(如 LEED 花样所表明的那样)。从 SEXAFS 可确定吸附物 Si 键长和配位数,而通过 SEXAFS 对于光偏振的依从关系可在一定程度上确定化学键的取向。从上面提供的信息,可以推断出局域成键位置和几何环境的模型。比如,发现在 Si(111)上的 Cl(Thornton 等,1989)和 I(Citrin 等,1982)覆盖 Si(111)表面上悬键,形成垂直于表面的 Si 吸附物键。因为(7×7)LEED 花样依然维持。所以局域成键几何环境和(7×7)结构之间的关系无法确定。

采用 DLEED(漫散 LEED)曾从好几种金属表面上的原子和分子吸附系统获得了完全无序的局域几何环境。最早的结果描述了在低覆盖率条件下(约每(1×1)单胞 0.1 原子)氧在 W(100)表面上的位置(Rous 等,1986)。不仅确定了吸附位置为 4 重凹坑位置,而且还探测到在金属表面上发生的弛豫:O 原子吸引周围的四个近邻 W 原子,形成一种收缩的具有更好的 W—O 键的 W 正方结构。发现在 Ni(110)表面上的无序 CO_2 可能占据两种中心位于衬底表面的“脊”上的位置(Illing 等,1988)。Pt(111)上的 CO 在覆盖率刚好超

过每(1×1)单胞1/3分子时主要占据顶端位置，以及部分桥位置(与HREELS的位置分配相符)(Blackman等，1988)。键长和键角也和CO在Pt(111)上已知有序结构吻合。在Pt(111)上苯的无序吸附结构已被同样的方法所确定，参见图8-18(Wander等，1991)。

8.7 机　　制

我们将在这儿简要地总结引起所观察的表面结构的主要机制。更多的例子可从前几节中找到。

8.7.1 键长的变化

表面上的键长一般与在分子和固体中发现的键长值接近，相差在0.01nm以内。当把键长看成与键序相关时，它们也满足Pauling法则(Pauling，1960)。实质上，由于化学键中所涉及的原子轨道的重杂化，键长受到成键的近邻原子数目的强烈影响。观察到一些例外的情况，但是很可能它们实际上是求解不正确的结构，即真实的结构还不知道。实际上，可以认为，与所确立的法则不相符的键长常常暗示了一种不正确的结构。

Mitchell及其合作者(Mitchell等，1986)用Pauling法则的一种现代形式详尽地分析了所得到的原子吸附物的表面键长。他们展示了这种原则的适用性，但他们的工作也强调了这种经验的处理方法的局限性。特别地，多层弛豫、重构和分子吸附物会难于融入他们的模型。

· p. 525 ·

当考虑不常见的成键几何时，必须谨慎从事。例如，Si(111)-(7×7)和(Ge)(111)-c(2×8)重构的T_4吸附原子几何环境给出了独特的键长和键角。它们包含了5重配位的Si和Ge原子，也许仅仅在这些材料的微细原子簇形态时才会存在(Tomanek和Schluter，1987)。在这样的情况下，通常发现存在较长和较短的键，见8.4.4小节。此外，在接近分解的化学吸附分子中发现特别长的键时也不必太吃惊，如在某些金属表面上的苯。

8.7.2 重构

概括地说，重构是表面化学键优化组合的结果。然而，对于所观察到的各种各样的重构来说，可能存在不同的详细机制。在清洁表面的情况下，重构可能由以下的理由而引起：

(a) 键长缩短：在形成表面时失去近邻的表面原子，与剩余的近邻之间的键长较短。其结果是，表面层可能在平行于表面的方向发生收缩，成为一种不同的点阵，就像Ir，Pt和Au(100)表面的六方重构一样(Van Hove等，1981)。

(b) Jahn-Teller-like配对：在某些情况下，如Mo(100)和W(100)，其d能带为半满的清洁金属表面在费米能附近具有高能态密度。那么，凭借超点阵的形成，可使能态密度发生分裂，从而减小总的能量。这个过程可以通过重新成键排列来完成，形成曲折的原子列，就像在Mo和W(100)表面上发生过的那样(Inglesfield，1985)。

(c) 重杂化：近邻原子的缺位可能引起围绕表面(特别是在半导体表面)原子轨道相当程度的重杂化。随后不同的键角变得有利了，常常产生在径向上键合不同的组态。这个规律适用于大多数半导体表面，包括在Ⅲ-Ⅴ族化合物(110)表面上的大键角崎变(Chadi，

1978；Tong 等，1990)，以及这些化合物中某些(111)表面上失去原子(Chadi，1984；Tong 等，1990)。

(d) 减少悬键数目：成键方向性很强的固体很难用它的表面消除这种方向性。表面形成时所产生的悬键在某种程度上有可能被一种新的不同于块体的成键几何所补偿。其机制常常与上面提到过的重杂化紧密配合。悬键最少化机制在许多元素半导体表面起作用，特别包括 Si(100)-(2×1)(Yin 和 Cohen，1981)和 Si(111)-(7×7)(Tong 等，1990)。

(e) 小刻面形成：因为密排的晶体学表面具有较低的表面能，我们可以预料这种表面在更开放的表面上形成。这在 Ir，Pt 和 Au(110)的缺列型重构中出现，此时形成了(111)小刻面(Tomanek 和 Benemann，1985)。

• p. 526 •

吸附物可能凭借改变各种重构机制的相对重要性来诱导或阻碍表面重构。因此，凭借给予各种重构机制的优先权，吸附物可以引起一种新的或不同的重构，或者清除清洁表面的重构。吸附物也可能对新的重构机制负责。在吸附物存在的情况下起作用的新重构机制包括以下内容：

(a) 由于吸附物-衬底化学键而致的局域畸变：相对于未畸变结构，衬底发生畸变后可以优化配位数、吸附物-衬底键长和键角。对于金属表面上的吸附原子，已经知道许多这种位移型重构机制的例子。

(b) 吸附物只有通过重构、形成小刻面或重杂化才能择优占位：例如，如果一种吸附物要求某种配位数来与衬底成键，又假如在给定的表面上没有适当的吸附位置可提供，那么，衬底可能会产生某种方式的重构以便提供正确类型的吸附位置。

(c) 强吸附物-衬底键合导致化合物形成或合金表面成份的改变：当吸附物-衬底化学键比吸附物-吸附物或衬底-衬底化学键强得多时，表面原子会重新排列以便使吸附物-衬底化学键数目最大化。

8.8 展望

表面晶体学始于大约 20 年以前，现在已经发展到这样一个阶段，许多简单的结构都得到了详尽的解决。其结果已经展现了大量的重要现象，诸如：清洁表面和吸附物诱导的弛豫和重构；合金中单原子层水平的表面偏聚，及其吸附物的影响；在高配位数位置的原子吸附，其键长接近于从已知共价键半径所期待的值；其几何构形类似于那些已知金属有机化合物的分子吸附物种；强烈伸展的和(或)畸变的化学吸附分子物种；共吸附诱导的有序化和交互畸变等等。

近年来，发现吸附物诱导的重构现象越来越多。不仅观察到衬底内由于吸附物而致的层间距的变化，而且也观察到平行于表面的侧向弛豫和衬底层的翘曲。这种效应很可能比原来预想的还要普遍，许多早期的结构分析结果必须再次重复，并更加注意到这样一些细节。

对吸附引起弛豫的观察就是近年来在表面晶体学领域实验精度增加的一个例子。同时取得的另一进展是对复杂程度和兴趣都不断增加的表面结构的分析能力。这就使我们有可能确定诸如复杂表面重构和共吸附分子层等的结构。

也是在最近，已经有可能确定无序的覆盖层局域结构的细节。可以很安全地说，无序的表面结构比有序表面结构要多得多。因此延伸这种分析能力有其重要的意义；可以预料对于这种结构的研究将会迅速增加。

• p. 527 •

当前正在发展的一个新的研究方向是台阶表面。仅仅只研究过十分有限类型的台阶表面。仅仅只研究过十分有限类型的台阶表面即带窄平台的清洁表面(密勒指数不太高的表面)，也谈不上任何细节。考虑到台阶是表面缺陷的主要形式，催化反应可能在台阶开始这样的一种观点，开展对在台阶的吸附结构的研究就势在必行。

同时，金属衬底上的金属多层已经产生了有特殊性能的新亚稳结构。相反，非金属多层结构迄今为止很少进行研究。在多种衬底上生长的金属和非金属多层结构与界面结构(如异质结，Schottky 势垒和晶界)，和不同材料的机械粘结，以及一种晶体在另外一种晶体表面的异质外延直接有关。在此方向上同样有大量的工作在等待着我们。

至今只研究过相对较少的化合物表面，无论这些表面是从块体化合物制备的，还是在纯衬底上生长的化合物薄层。这里也有无数在技术上很有意义的结构等待着人们去研究。

8.9 致　谢

本工作得到美国能源部材料科学处基础能源科学办公室和能源研究办公室的资助，合同号为：No. DE-AC03-76SF00098，特此致谢。

8.10 参考文献

Albert, M.R., Yates, J.T., Jr. (1987), *The Surface Scientist's Guide to Organometallic Chemistry*. Washington: American Chemical Society.

Andersson, S., Pendry, J.B. (1976), *J. Phys. C9*, 2721.

Aono, M., Hou, Y., Oshima, C., Ishizawa, Y. (1982), *Phys. Rev Lett. 49*, 567.

Appelbaum, J.A., Hamann, D. R. (1978), *Solid State Commun. 27*, 881.

Baerends, E.J., Ellis, D.E., Ros, P. (1973), *Chem. Phys. 2*, 41.

Bagus, P.S. (1981), *Phys. Rev. B23*, 2065.

Baird, R.J., Ogletree, D.F., Van Hove, M.A., Somorjai, G.A. (1986), *Surf. Sci. 165*, 345.

Barnes, C.J., Ding, M.Q., Lindroos, M., Diehl, R.D., King, D.A. (1985), *Surf. Sci. 162*, 59.

Barton, J.J. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61*, 1356.

Baskes, M.I., Nelson, J.S., Wright, A.F. (1989), *Phys. Rev. B40*, 6085.

Behm, R.J., Flynn, D.K., Jamison, K.D., Ertl, G., Thiel, P.A. (1987), *Phys. Rev. B36*, 9267.

Bickel, N., Schmidt, G., Heinz, K., Müller, K. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 2009.

Blackman, G.S., Xu, M. L., Van Hove, M.A., Somorjai, G.A. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61*, 2352.

Bouwman, R., Lippits, G.H.M., Sachtler, W.M.H. (1972), *J. Catal. 25*, 350.

Briggs, D., Seah, M.P. (Eds.) (1983), *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photo-Electron Spectroscopy*. Chichester, New York: Wiley.

Chadi, D.J. (1978), *Phys. Rev. Lett. 41*, 1062.

Chadi, D.J. (1979), *Phys. Rev. Lett. 43*, 43.

Chadi, D.J. (1984), *Phys. Rev. Lett. 52*, 1911.

Chan, C.-M., Van Hove, M.A., (1987), *Surf. Sci. 183*, 303.

Chan, C.-M., Luke, K.L., Van Hove, M.A., Weinberg, W.H., Withrow, S.P. (1978), *Surf. Sci. 78*, 386.

Citrin, P.H. (1986), *J. Phys. (Paris), Colloque C8*, 437.

Citrin, P.H., Eisenberger, P., Rowe, J.E. (1982), *Phys. Rev. Lett. 48*, 802.

Clarke, A., Rous, P.J., Arnott, M., Jennings, G., Willis, R.F. (1987), *Surf. Sci. 192*, L843.

Copel, M., Graham, W.R., Gustafsson, T., Yalisove, S. (1985), *Sol. St. Comm. 54*, 695.

Cowan, P.L., Golovchenko, J.A., Robbins, M.F. (1980), *Phys. Rev. Lett. 44*, 1680.

Cowell, P.G., Prutton, M., Tear, S.P. (1986), *Surf. Sci. 177*, L915.

Davis, H.L., Noonan, J.R. (1988), in: *The Structure of Surfaces II*: van der Veen, J.F., Van Hove, M.A. (Eds.). Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, p. 152.

Davis, H.L., Zehner, D.M. (1980), *J. Vac. Sci. Technol. 17*, 190.

Daw, M.S., Baskes, M.I. (1985), *Phys. Rev. B29*, 6443.

Duke, C.B. (1988), in: *Surface Properties of Electronic Materials*: King, D.A., Woodruff, D.P. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, p. 69.

Duke, C.B. (1991), in: *Reconstruction of Solid Surfaces*. Christman, K., Heinz, K. (Eds.). Heidelberg: Springer-Verlag.

Duke, C.B., Paton, A., Ford, W.K., Kahn, A., Carelli, J. (1982), *Phys. Rev. B26*, 803.

Egelhoff, W.F., Jr. (1990), *Crit. Rev. Solid State and Mat. Sciences 16*, 213.

Ehrlich, G. (1985), in: *The Structure of Surfaces*: Van Hove, M.A., Tong, S.Y. (Eds.). Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, p. 375.

Engel, T., Rieder, K.H. (1982), in: *Structural Studies of Surfaces, Springer Tracts Mod. Phys.*, Vol. 91. Heidelberg: Springer-Verlag.

Ertl, G., Küppers, J. (1979), *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. Weinheim: VCH publishers.

Estrup, P.J. (1979), *J. Vac. Sci. Technol. 16*, 635.

Fadley, C.S. (1990), in: *Synchrotron Research: Advances in Surface Science*: Bachrach, R.Z. (Ed.). New York: Plenum.

Fan, W.C., Ignatiev, A., Huang, H., Tong, S.Y. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 1516.

Feidenhans'l, R. (1989), *Surf. Sci. Rep. 10 (X-ray diffraction)*, 105.

Firment, L.E., Somorjai, G.A. (1977), *J. Chem. Phys. 66*, 2901.

Fischer, A.E.M.J., Vlieg, E., van der Veen, J.F., Clausnitzer, M., Materlik, G. (1987), *Phys. Rev. B36*, 4769.

Frenken, J.W.M., Huussen, F., van der Veen, J.F. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 401.

Gauthier, Y. (1988), in: *Physics of Solid Surfaces 1987*: Koukal, J. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, p. 47.

Gavezzotti, A., Simonetta, M. (1980), *Surf. Sci. 99*, 453.

Griffiths, K., King, D.A., Aers, G.C., Pendry, J.B. (1982), *J. Phys. C15*, 4921.

Haeberle, P., Gustafsson, T. (1989), *Phys. Rev. B39*, 5810.

Hamann, D.R. (1988), in: *Solvay Conference on Surface Science*: de Wette, F. (Ed.). Heidelberg: Springer-Verlag, p. 8.

Hannaman, D.J., Passler, M.A. (1988), *Surf. Sci. 203*, 449.

Hayden, B.E., Prince, K.C., Davie, P.J., Paolucci, G., Bradshaw, A.M. (1983), *Sol. St. Comm. 48*, 325.

Heinz, K., Besold, G. (1983), *Surf. Sci. 125*, 515.

Heinz, K., Hertrich, H., Hammer, L., Müller, K. (1985a), *Surface Sci. 152, 153*, 303.

Heinz, K., Saldin, D.K., Pendry, J.B. (1985b), *Phys. Rev. Lett. 55*, 2312.

Hinch, B.J., Foster, M.S., Jennings, G., Willis, R.F. (1983), *Vacuum 33*, 864.

Hoffmann, F. (1983), *Surf. Sci. Rep. 3*, 107.

Hoffmann, R. (1987), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26*, 846.

Hoffmann, R. (1988), *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*.

New York, Weinheim: VCH publishers.
Hohenberg, P., Kohn, W. (1964), *Phys. Rev. 136*, B864.
Huang, H., Wei, C.M., Li, H., Tonner, B.P., Tong, S.Y. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 559.
Huang, H., Tong, S.Y., Quinn, J., Jona, F. (1990a), *Phys. Rev. B41*, 3276.
Huang, H., Tong, S.Y., Yang, W.S., Shih, H.D., Jona, F. (1990b), *Phys. Rev. B42*, 7483.
Hunt, W.J., Hay, P.J., Goddard, W.A., III (1972), *J. Chem. Phys. 57*, 738.
Ibach, H., Lehwald, S. (1981), *J. Vac. Sci. Technol. 18*, 625.
Ibach, H., Mills, D.L. (1982), *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. New York: Academic.
Ignatiev, A., Lee, B.W., van Hove, M.A. (1977), *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Sol. Surf.*, Vienna, p. 1733.
Ignatiev, A., Pendry, J.B., Rhodin, T.N. (1971), *Phys. Rev. Lett. 26*, 189.
Ihm, J., Yin, M.T., Cohen, M.L. (1981), *Solid State Comm. 37*, 491.
Illing, G., Heskett, D., Plummer, E.W., Freund, H.-J., Somers, J., Lindner, Th., Bradshaw, A.M., Buskotte, U., Neumann, M., Starke, U., Heinz, K., de Andres, P.L., Saldin, D.K., Pendry, J.B. (1988), *Surf. Sci. 206*, 1.
Inglesfield, J. (1985), *Prog. Surf. Sci. 20*, 105.
Jacobsen, K.W., Nørskov, J. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 2496.
Jepsen, D.W., Shih, H.D., Jona, F., Marcus, P.M. (1980), *Phys. Rev. B22*, 814.
Johnson, K.H. (1966), *J. Chem. Phys. 45*, 3085.
Jona, F., Marcus, P.M. (1988), in: *The Structure of Surfaces II*: van'der Veen, J.F., Van Hove, M.A. (Eds.). Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, p. 90.
Jona, F., Marcus, P.M., Davis, H.L., Noonan, J.R. (1986), *Phys. Rev. B33*, 4005.
Kahn, A., Carelli, J., Kanani, D., Duke, C.B., Paton, A., Brillson, L. (1981), *J. Vac. Sci. Technol. 19*, 331.
Kang, D.B., Anderson, A.B. (1985), *Surf. Sci. 155*, 639.
Kao, C.-T., Blackman, G.S., Van Hove, M.A., Somorjai, G.A., Chan, C.-M. (1989), *Surf. Sci. 224*, 77.
Kao, C.-T., Mate, C.M., Blackman, G.S., Bent, B.E., Van Hove, M.A., Somorjai, G.A. (1988), *J. Vac. Sci. Technol. A6*, 786.
Kawazu, A., Sakama, H. (1988), *Phys. Rev. B37*, 2704.
King, D.A. (1989), *Physics World 2*, 45.
Kitajima, Y., Yokoyama, T., Ohta, T., Funabashi, M., Kosugi, N., Kuroda, H. (1989), *Surf. Sci. 214*, L261.
Kleinle, G., Skottke, M., Penka, V., Ertl, G., Behm, R.J., Moritz, W. (1987), *Surf. Sci. 189, 190*, 177.
Kleinle, G., Moritz, W., Adams, D.L., Ertl, G. (1989), *Surf. Sci. 219*, L637.
Kleinle, G., Wintterlin, J., Ertl, G., Behm, R.J., Jona, F., Moritz, W. (1990), *Surf. Sci. 225*, 171.
Koestner, R.J., Van Hove, M.A., Somorjai, G.A. (1982), *Surf. Sci. 121*, 321.
Koestner, R.J., Van Hove, M.A., Somorjai, G.A. (1983), *J. Phys. Chem. 87*, 203.
Kohn, W., Sham, L. (1965), *Phys. Rev. 140*, A1333.
Kumar Wickramasinghe, H. (1989), *Scientific American, Vol. 261, No. 4 (October)*, 98.
Lahee, A.M., Toennies, J.P., Wöll, Ch. (1986), *Surf. Sci. 117*, 371.
Lamble, G.M., Brooks, R.S., King, D.A., Norman, D. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61*, 1112.
Lee, B.W., Alsenz, R., Ignatiev, A., Van Hove, M.A. (1978), *Phys. Rev. B17*, 1510.
Lin, R.F., Blackman, G.S., Van Hove, M.A., Somorjai, G.A. (1987), *Acta Cryst. B43*, 368.
Lipkowski, J., Ross, P.N. (Eds.) (1991), *Structure of Electrified Interfaces*. Weinheim: VCH publishers, in press.
Louie, S.G., Cohen, M.L. (1984), *Ann. Rev. Phys. Chem. 35*, 537.
Louie, S.G., Ho, K.M., Cohen, M.L. (1974), *Phys. Rev. B19*, 1774.
Lu, S.H., Wang, Z.Q., Tian, D., Li, Y.S., Jona, F., Marcus, P.M. (1989), *Surf. Sci. 221*, 35.
Ludeke, R. (1984), *J. Vac. Sci. Technol. B2*, 400.
MacLaren, J.M., Pendry, J.B., Rous, P.J., Saldin, D.K., Somorjai, G.A., Van Hove, M.A., Vvedensky, D.D. (1987), *Surface Crystallographic Information Service: A Handbook of Surface Structures*. Dordrecht: D. Reidel.
Madey, T.E. (1985), in: *The Structure of Surfaces*: Van Hove, M.A., Tong, S.Y. (Eds.). Heidelberg: Springer-Verlag, p. 264.
Margaritondo, G., Cerrina, F. (1990), *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. A291*, 26.
Mate, C.M., Kao, C.-T., Bent, B.E., Somorjai, G.A. (1988), *Surf. Sci. 206*, 145.
Mischenko, J., Watson, P.R. (1989), *Surf. Sci. 220*, L667.
Mitchell, K.A.R., Schlatter, S.A., Sodhi, R.N.S. (1986), *Can. J. Chem. 64*, 1435.
Müller, E.W., Tsong, T.T. (1969), *Field Ion Microscopy*. New York: Elsevier.
Niehus, H., Comsa, G. (1984), *Surf. Sci. 140*, 18.
Nielsen, M., Als-Nielsen, J., McTague, J.P. (1980), *Ordering in Two Dimenstons*: Sinha, S. (Ed.). New York: North-Holland.
Noonan, J.R., Davis, H.L. (1988), *J. Vac. Sci. Technol. A6*, 722.
Nørskov, J.K. (1982), *Phys. Rev. B26*, 2875.
Nørskov, J.K., Lang, N.D. (1980), *Phys. Rev. B21*, 2131.
Oed, W., Doetsch, B., Hammer, L., Heinz, K., Müller, K. (1988), *Surf. Sci. 207*, 55.
Oed, W., Lindner, H., Starke, U., Heinz, K., Müller, K., Pendry, J.B. (1989), *Surf. Sci. 224*, 179.
Oed, W., Lindner, H., Starke, U., Heinz, K., Müller, K., Saldin, D.K., de Andres, P., Pendry, J.B. (1990), *Surf. Sci. 225*, 242.
Ogletree, D.F., Van Hove, M.A., Somorjai, G.A. (1986), *Surf. Sci. 173*, 351.
Ogletree, D.F., Van Hove, M.A., Somorjai, G.A. (1987), *Surf. Sci. 183*, 1.
Ohtani, H., Kao, C.-T., Van Hove, M.A., Somorjai,

G. A. (1987), *Progr. Surf. Sci. 23*, 155.
Ohtani, H., Van Hove, M. A., Somorjai, G. A. (1988 a), *J. Phys. Chem. 92*, 3974.
Ohtani, H., Van Hove, M. A., Somorjai, G. A. (1988 b), in: *The Structure of Surfaces II*: Van der Veen, J. F., Van Hove, M. A. (Eds.). Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, p. 219.
Onuferko, J., Woodruff, D. P., Holland, B. W. (1979); *Surf. Sci. 87*, 357.
Outka, D. A., Stöhr, J. (1988), in: *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*: Vanselow, R., Howe, R. (Eds.). Heidelberg: Springer-Verlag.
Parkin, S. R., Zeng, H. C., Zhou, M. Y., Mitchell, K. A. R. (1990), *Phys. Rev. B41*, 5432.
Passler, M. A., Lee, B. W., Ignatiev, A. (1985), *Surf. Sci. 150*, 263.
Pauling, L. (1960), *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithaca: Cornell University Press.
Petermann, L. A. (1972), *Progr. Surf. Sci. Vol. 3*.
Plummer, E. W., Eberhardt, W. (1982), in: *Advances in Chemical Physics*: Prigogine, I., Rice, S. (Eds.). New York: Wiley.
Rosen, A., Ellis, D. E., Adachi, H., Averill, F. W. (1976), *J. Chem. Phys. 23*, 1833.
Rous, P. J., Pendry, J. B., Saldin, D. K., Heinz, K., Müller, K., Bickel, N. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 2951.
Rous, P. J., Van Hove, M. A., Somorjai, G. A. (1990), *Surf. Sci. 226*, 15.
Rowe, J. E. (1990), in: *Synchrotron Research: Advances in Surface Science*: Bachrach, R. Z. (Ed.). New York: Plenum.
Saiki, R. S., Herman, G. S., Yamada, M., Osterwalder, J., Fadley, C. S. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 283.
Saldin, D. K., de Andres, P. L. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 1270.
Saldin, D. K., Pendry, J. B., Van Hove, M. A., Somorjai, G. A. (1985), *Phys. Rev. B31*, 1216.
Sauer, J. (1989), *Chem. Rev. 89*, 199.
Schlüter, M., Chelikowsky, J. R., Louie, S. G., Cohen, M. L. (1975), *Phys. Rev. B12*, 4200 and 5575.
Shih, H. D., Jona, F., Jepsen, D. W., Marcus, P. M. (1976), *Surf. Sci. 60*, 445.
Shih, H. D., Jona, F., Jepsen, D. W., Marcus, P. M. (1981), *Phys. Rev. Lett. 46*, 731.
Slavin, A. J., Bent, B. E., Kao, C.-T., Somorjai, G. A. (1988), *Surf. Sci. 206*, 124.
Smith, J. R., Gay, J. G., Arlinghaus, F. J. (1981), *Phys. Rev. B21*, 2201.
Sokolov, J., Jona, F., Marcus, P. M. (1986), *Europhys. News 1*, 401.
Somorjai, G. A. (1981), *Chemistry in Two Dimensions*. Ithaca: Cornell University Press.
Somorjai, G. A., Van Hove, M. A. (1989), *Progr. Surf. Sci. 30*, 201.
Sondericker, D., Jona, F., Marcus, P. M. (1986), *Phys. Rev. B34*, 6770 and 6775.
Sowa, E. C., Kubiak, G. D., Stulen, R. H., Van Hove, M. A. (1988 a), *J. Vac. Sci. Technol. A6*, 832.
Sowa, E. C., Van Hove, M. A., Adams, D. L. (1988 b), *Surf. Sci. 199*, 174.
Steininger, H., Ibach, H., Lehwald, S. (1982), *Surf. Sci. 117*, 685.
Stöhr, J., Sette, F., Johnson, A. L. (1984), *Phys. Rev. Lett. 53*, 1684.
Stoltze, P., Nørskov, J. K. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 2502.
Stoner, N., Van Hove, M. A., Tong, S. Y., Webb, M. B. (1978), *Phys. Rev. Lett. 40*, 243.
Takayanagi, K. (1989), *J. Electron Microsc. 38, Suppl.*, S58.
Takayanagi, K., Tanishiro, Y., Takahashi, M., Takahashi, S. (1985), *J. Vac. Sci. Technol. A3*, 1502.
Telieps, W., Bauer, E. (1988), in: *The Structure of Surfaces II*: van der Veen, J. F., Van Hove, M. A. (Eds.). Heidelberg: Springer-Verlag, p. 53.
Titov, A. V., Jagodzinski, H. (1985), *Surf. Sci. 152, 153*, 409.
Thompson, K. A., Fadley, C. S. (1984), *Surf. Sci. 146*, 281.
Thornton, G., Wincott, P. L., McGrath, R., McGovern, I. T., Quinn, F. M., Norman, D., Vvedensky, D. D. (1989), *Surf. Sci. 211, 212*, 959.
Tománek, D., Bennemann, K. H. (1985), *Surf. Sci. 163*, 503.
Tománek, D., Schlüter, M. (1987), *Phys. Rev. B36*, 1208.
Tong, S. Y., Xu, G., Mei, W. N. (1984), *Phys. Rev. Lett. 52*, 1693.
Tong, S. Y., Xu, G., Hu, W. Y., Puga, M. W. (1985), *J. Vac. Sci. Technol. B3*, 1076.
Tong, S. Y., Huang, H., Wei, C. M., Packard, W. E., Men, F. K., Glander, G., Webb, M. B. (1988), *J. Vac. Sci. Technol. A6*, 615.
Tong, S. Y., Huang, H., Wei, C. M. (1990), in: *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VIII*: Vanselow, R., Howe, R. (Eds.). Heidelberg: Springer-Verlag, p. 395.
Van der Merwe, J. H. (1984), in: *Chemistry and Physics of Solid Surfaces V*: Vanselow, R., Howe, R. (Eds.). Heidelberg: Springer-Verlag.
Van der Veen, J. F. (1985), *Surf. Sci. Rep. 5*, 199.
Van der Veen, J. F., Pluis, B., Denier van der Gon, A. W. (1988), in: *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*: Vanselow, R., Howe, R. (Eds.) Heidelberg: Springer-Verlag.
Van Hove, M. A. (1988), in: *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*: Vanselow, R., Howe, R. (Eds.). Heidelberg: Springer-Verlag, p. 513.
Van Hove, M. A., Koestner, R. J., Stair, P. C., Bibérian, J. P., Kesmodel, L. L., Bartoš, I., Somorjai, G. A. (1981), *Surf. Sci. 103, 189 and 218*.
Van Hove, M. A., Koestner, R. J., Frost, J. C., Somorjai, G. A. (1983), *Surf. Sci. 129*, 482.
Van Hove, M. A., Weinberg, W. H., Chan, C.-M. (1986 a), *Low-Energy Electron Diffraction: Experiment, Theory, and Structural Determination*. Heidelberg: Springer-Verlag.
Van Hove, M. A., Lin, R. F., Somorjai, G. A. (1986 b), *J. Am. Chem. Soc. 108*, 2532.
Van Hove, M. A., Wang, S. W., Ogletree, D. F., Somorjai, G. A. (1989), in: *Adv. in Quantum Chem.*, Vol. 20, p. 2.

Vlieg, E., Fischer, A. E. M. J., Van der Veen, J. F., Dev, B. N., Materlik, G. (1986), *Surf. Sci. 178*, 36.
Vook, R. W. (1982), *Int. Metals Rev. 27*, 209.
Vu Grimsby, D. T., Wu, Y. K., Mitchell, K. A. R. (1990), *Surf. Sci. 232*, 51.
Wander, A., Held, G., Hwang, R. Q., Blackman, G. S., Xu, M. L., de Andres, P., Van Hove, M. A., Somorjai, G. A. (1991), *Surf. Sci.*, in press.
Wang, C. S., Freeman, A. J. (1979), *Phys. Rev. B19*, 793.
Wang, P.-K., Slichter, C. P., Sinfelt, J. H. (1985), *J. Phys. Chem. 89*, 3606.
Welz, M., Moritz, W., Wolf, D. (1983), *Surf. Sci. 125*, 473.
Wenzel, L., Stöhr, J., Arvanitis, D., Baberschke, K. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 2327.
Whitten, J., Pakkanen, T. A. (1980), *Phys. Rev. B21*, 4357.
Willis, R. F. (1979), *Surf. Sci. 89*, 457.
Wong, P. C., Mitchell, K. A. R. (1987), *Surf. Sci. 187*, L599.
Wood, E. A. (1964), *J. Appl. Phys. 35*, 1306.
Yang, W. S., Sokolov, J., Jona, F., Marcus, P. M. (1982), *Sol. St. Commun. 41*, 191.
Yin, M. T., Cohen, M. L. (1981), *Phys. Rev. B24*, 2303.
Zeng, H. C., McFarlane, R. A., Mitchell, K. A. R. (1989), *Surf. Sci. 208*, L7.
Xu, M.-L., Van Hove, M. A. (1989), *Surf. Sci. 207*, 215.

一般阅读资料

Clarke, L. J. (1985), *Surface Crystallography: An Introduction to Low-Energy Electron Diffraction*. Chichester: Wiley-Interscience.
Ertl, G., Küppers, J. (1979), *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. Weinheim: VCH.
Feidenhans'l, R. (1989), *Surf. Sci. Rep. 10 (X-ray diffraction)*, 105.
Heinz, K. (1988), *Progr. Surf. Sci. 27*, 239.
Hull, R., Ourmazd, A., Tung, R. T. (1992), in: *Series Materials Science and Technology*, Vol. 4: Schröter, W. (Ed.). Weinheim: VCH publishers, in press.
Ibach, H., Mills, D. L. (1982), *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. New York: Academic.
Inglesfield, J. (1985), *Progr. Surf. Sci. 20*, 105.
Lipkowski, J., Ross, P. N. (Eds.) (1991), *Structure of Electrified Interfaces*. Weinheim: VCH publishers, in press.
MacLaren, J. M., Pendry, J. B., Rous, P. J., Saldin, D. K., Somorjai, G. A., Van Hove, M. A., Vvedensky, D. D. (1987), *Surface Crystallographic Information Service: A Handbook of Surface Structures*. Dordrecht: D. Reidel.
Ohtani, H., Kao, C.-T., Van Hove, M. A., Somorjai, G. A. (1987), *Progr. Surf. Sci. 23*, 155.
Pauling, L. (1960), *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithaca: Cornell University Press.
Pendry, J. B. (1974), *Low-Energy Electron Diffraction: The Theory and its Application to Determination of Surface Structure*. London: Academic Press.
Somorjai, G. A. (1972), *Principles of Surface Chemistry*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall.
Somorjai, G. A. (1981), *Chemistry in Two Dimensions*. Ithaca: Cornell University Press.
Somorjai, G. A., Van Hove, M. A. (1979), *Adsorbed Monolayers on Solid Surfaces, Structure and Bonding*, Vol. 38. Heidelberg: Springer-Verlag, p. 1.
Somorjai, G. A., Van Hove, M. A. (1989), *Progr. Surf. Sci. 30*, 201.
Tong, S. Y., Van Hove, M. A., Takayanagi, K., Xie, X. D. (Eds.) (1991), *Proceedings: The Structure of Surfaces III*. Heidelberg: Springer-Verlag.
Van der Veen, J. F., Van Hove, M. A. (Eds.) (1988), *Proceedings: The Structure of Surfaces II*. Heidelberg: Springer-Verlag.
Van Hove, M. A. (1988), in: *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*: Vanselow, R., Howe, R. (Eds.). Heidelberg: Springer-Verlag, p. 513.
Van Hove, M. A. (1991), in: *Surface Physics and Related Topics*: Yang, J.-F. (Ed.). Singapore: World Sci. Publ. Co., in press.
Van Hove, M. A., Tong, S. Y. (1979), *Surface Crystallography by Low Energy Electron Diffraction: Theory, Computation and Structural Results*. Heidelberg: Springer-Verlag.
Van Hove, M. A., Tong, S. Y. (Eds.) (1985), *Proceedings: The Structure of Surfaces*. Heidelberg: Springer-Verlag.
Van Hove, M. A., Weinberg, W. H., Chan, C.-M. (1986), *Low-Energy Electron Diffraction: Experiment, Theory, and Structural Determination*. Heidelberg: Springer-Verlag.
Van Hove, M. A., Wang, S. W., Ogletree, D. F., Somorjai, G. A. (1989), *Adv. in Quantum Chem. Vol. 20*, p. 2.
Watson, P. R. (1987), *J. Phys. Chem. Ref. Data 16*, 953.
Watson, P. R. (1989), *J. Phys. Chem. Ref. Data 19*, 85.
Zangwill, A. (1988), *Physics at Surfaces*. Cambridge: Harvard Univ. Press.

9 晶态固体中界面的结构

Michael W. Finnis and Manfred Rühle
Max-Planck-Institut für Metallforschung,
Institut für Werkstoffwissenschaft, Stuttgart, Federal Republic of Germany
(刘国勋译 朱逢吾校)

目录

符号与缩语表

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$	晶界面点阵周期的单位矢量
$\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*$	界面衍射点阵周期的单位矢量
$\mathbf{b}$	伯格斯矢量
D	重合位置的平面密度
d_0	用 HREM 成像的相邻原子列之间的最小距离
d_1	HREM 中 Scherzer 条件下的点到点的分辨率
d_2	HREM 的信息极限
E	零点能
F	胶粘函数
F_j	结构因子
Δ_f	HREM 中的散焦距离
Δf_s	HREM 中的最佳散焦距离(Scherzer 散焦)
$\mathbf{g}$	衍射矢量
$\mathbf{k}$	倒易空间矢址
$\mathbf{L}$	对点阵矢址进行线性变换的 3×3 矩阵
$q(x,y)$	物体的传递函数
$Q(x,y)$	传递函数的傅氏变换
R	可靠性因子
$\mathbf{T}$	界面两侧晶体的平移矢量

u,v	衍射平面上的坐标
W_j	权重因子
x,y	坐标
δ	点阵失配度
ε	应变
θ	界面取向差
H	扭转角
ν_i,ν_j	占据坐标 i、j 的原子类型
ρ_i	局部密度
Σ	为界面分类用的单包体积比
Φ	密度函数(一个自由电子的)
$\Psi(x,y)$	像平面中的振幅
ARM	原子鉴别显微术
b. c. c	体心立方
BDL	界面衍射点阵
CSL	重合位置点阵
CTF	衬度传递函数
DDL	双衍射点阵
DSC	完整型位移点阵,DSC 并非历史上通用的略缩词条(参见 Bollmann,1920)
EAM	嵌入原子模型
ELNES	近边结构的能量损失
EXAFS	扩展 X 射线吸收精细结构
f. c. c.	面心立方
FP-LMTO	松饼罐轨道的全势函数线性组合
FLAPW	全势函数线性缀加平面波
GIXS	掠入射 X 射线散射
h. c. p.	六角密堆
HREM	高分辨电子显微术
MBE	分子束外延生长
MC	Monte Carlo 方法
MD	分子动力学
OR	取向关系
SAD	选区衍射
TEM	透射电子显微术

• p. 537 •

9.1 引　　言

在材料科技中应用的大多数材料是以多晶体的形式使用的。这种情况不仅对金属是真实的，对陶瓷与高分子材料也是真实的，只有半导体经常以单晶体的形式来使用。不同晶粒之间的界面，或者更广义地说，不同相之间的界面在决定各种材料的性能上起着重要的决定性的作用。举例来说，在60年代初期，通过强有力的控制晶粒大小、晶界的化学成分及金属中的非金属夹杂物，钢的韧性与强度发生了非常显著的改进。由于内界面扮演着重大的作用，因此，在过去50年中，曾进行了大量的研究工作，积累了丰实的文献资料可供参考。Balluffi 和 Sutton(1993)已总结了有关内界面的结构与性能的全部的科学重要成果。本文将讨论内界面的结构特征。

将两类不同的界面加以区分是有裨益的(图9-1)(Cahn 和 Kalonji，1982)。**同相界面**是相同晶体结构及相同化学成分的晶粒之间的界面，它包括晶粒界、孪晶界、畴界和堆垛层错等。

homophase boundaries
grain boundaries
twins
domain boundaries
stacking faults

heterophase boundaries
M(I) / M(II)
ZrO_2 (t) / ZrO_2 (c)
Metal / Ceramic
Metal / Semiconductor
Metal / Polymer

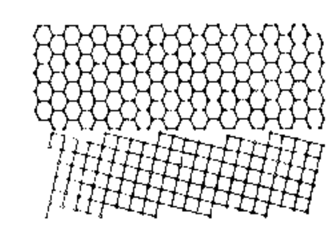


图 9-1　不同内界面的分类(Cahn 和 Kalonji，1982)

异相界面是具有不同晶体结构，化学成分也可能不同的区域之间的界面。第一类的例子包括共存的同素异构体之间的界面，例如 ZrO_2 的四角晶系相与单斜晶系相之间的界面。第二类异相界面存在于全部工程技术用的合金与陶瓷中，例如复相不锈钢中奥氏体晶粒与铁素体晶粒之间的界面，或者前面已讲述到的非金属夹杂物的界面等(Fishmeister，1985)。含有后一类界面的另一类材料是复合材料(Ishida，1987；Suresh 及 Needleman，1988)。就所有这些情况而言，在经典热力学意义上，与界面毗邻的区域隶属于不同的相，因此，在文献中常使用更简单些的术语，称为相界。

Taylor(1934)曾提出了小角度晶界位错模型。用刃蚀坑观察的证明，以及取向差对界面能影响的预见(Read 和 Shockley，1950)，及晶界扩散系数(Turnbull 和 Hofmann，1954)，皆是用点阵位错来逐步了解实际晶体性能的早期成就。

• p. 538 •

与此形成反差的是，**大角度差界面**结构模型的进展曾经是很缓慢的，并遇到更多的困难。理论与检测精致模型的实验技术最近才可供使用。新技术，特别是X射线散射和高分辨电子显微术有了令人兴奋的进展，最近已成为许多评述论文和会议文集的主题(Aucouturier，1984，1989；Balluffi，1979；Balluffi 和 Sutton，1993；Chadwick 和 Smith，1976；Gleiter 和 Chalmers，1972；Ishida，1986；Murr，1975)。

与界晶相比，异相界面更为复杂些。直至最近，了解异相界面的结合键与结构才迈出

了第一步，金属/陶瓷异相界面尤其如此。(Fischmeister，1985；Rühle 及合作者，1990，1992)。与晶界形成显明对比的是，相界的工程控制尚待开发。现今尚未在原子尺度上搞清楚先进材料的力学性能。本文将描述同相界面与异相界面(9.2 及 9.3 节)的晶体学特征，界面的模拟(9.4 及 9.5 节)，以及 X 射线衍射及高分辨电子显微术的实验技术(9.6 及 9.7 节)。将结果总结于 9.8 节中，在 9.9 节中得出了几点结论。

9.2 同相界面 几何特征

在此节中我们讨论 A 与 B 两个晶体之间的平面界面。一般来讲，需要九个参量来描述此种界面的宏观几何学(Balluffi 及合作者，1981)。需要三个参量描述两晶体的相对取向，另外三个描述晶界平面的位置，其余三个用来描述晶体 A 相对于晶体 B 的刚体平移。在微观水平上，界面结构绝不是以此九个参量所能规定的，因为每一原子有其自己的三个自由度。在 9.4 节中我们将回到晶界结构的微观描述，但这里指出，对一无规取向的晶界而言，人们能预见到的微观结构及性能是不多的。幸运的是，有许多特殊界面，界面两侧两晶体之间存在有某种对称关系。并且，在此界面上原子排列显示周期性。这种周期性往往将自由度的数目减少到可运算的数目。

下面我们讨论几个晶体学的普通概念，虽然这些概念是为描述仝相界面而发展出来的，但它们对描述和区分两类界面都是有用的。基于此因，我们将以线性变换来描述晶体的相对取向，这种线性变换使一个晶体与另一个晶体重合，在同相界面的场合，往往可将它视为旋转，而对异相界面而言，其中一个点阵则须发生形变。

• p. 539 •

9.2.1 晶体学

9.2.1.1 重合位置点阵

在界面晶体学中，以及在描述界面上的位错时，**重合位置点阵**(CSL)已被证明是一个有用途的概念。它被定义如下(参见图 9-2)。A 与 B 两个晶体点阵相遇于一界面上，设想将此二晶体点阵彼此双向扩展延伸。这种点阵的相互穿插纯粹是数学方法。而后，将晶体 A 或晶体 B 平移，使 A 中的一个阵点与 B 中的一个阵点相重合，此点以 O 标记之，并规定它为坐标原点(图 9-3)。此时，除 O 外，再无其它 A 与 B 的阵点相重合是可能的。在此情况下，O 是唯一的公共阵点。然而，对晶体的许多特殊取向而言，将会有其它重合阵点。若存在有这些重合阵点，它们将形成一个规则点阵，这就是所谓的重合位置点阵 CSL。Fortes(1979)已证明如何用旋转方法产生 CSL。在六角晶体中，由于 c/a 轴比为无理数，一般而言可能无三维的 CSL。只有在$(c/a)^2$ 为有理分数的情况下，才可能找到 CSL。对一个真实的六角晶体而言，可将与其最接近的参考结构的 CSL 定义为一个近似的 CSL，此参考结构是通过拉伸或压缩实际晶体结构，直到它的$(c/a)^2$ 成为一有理数而得来。以锆为例，锆的 $c/a=1.595$，一个方便的假设是，令$(c/a)^2=5/2$，$c/a=1.581$。相似的处理方法适用于四角及菱方晶系。Warrington(1975)，Chen 和 King(1988)，Gertsman(1989)，Grimmer(1990)，King 和 Shin(1990)等更多文献中讨论了在六角，四角及菱方晶体结构中组建 CSL。

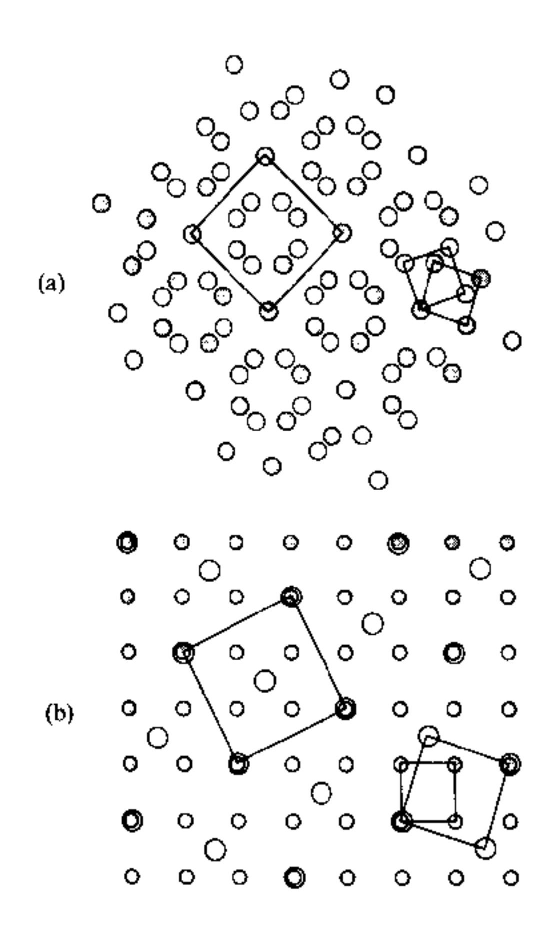


图9-2 (a)由相同晶体及(b)由不同晶体相互穿插形成的重合位置点阵($\Sigma=5$)。左侧绘出了每种情况下的CSL单胞,将两个点阵联系起来的线性变换表示在图的右侧

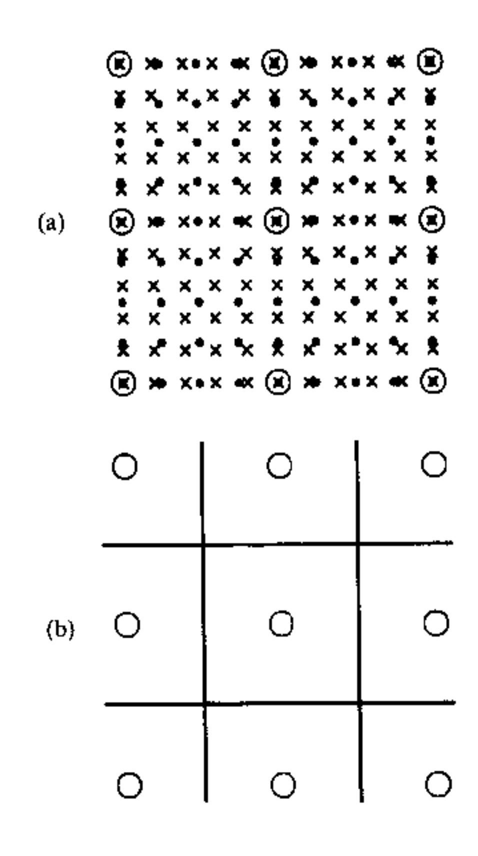


图 9-3 具有不同参数的两个简单立方阵点形成的O点阵的(001)投影。(a)每个晶体中的原子分别以·及*表示,O阵点以圆表示。(b)表示O阵点之间的平分线,可看成是几何学上的位错中心。根据 Smith 和 Pond(1976)

真实的界面往往出现在与CSL相关联的取向上。最简单的例子或许是立方晶体中的对称倾转晶界,其中的一个特殊例子是面心立方(f.c.c.)晶体中的(111)孪晶。在这样的孪晶中,ABC ABC 堆垛序列跨越界面而反序。在真实的孪晶中,孪晶的两部分在垂直界面的方向上发生一定的位移,因为靠近界面的(111)面间距并不精确的保持它的原有数值。去除垂直界面的位移之后,若将晶体想像成相互穿插,则其中的一个晶体,每隔二个(111)面与另一晶体中的(111)面相重叠。在此种情况下,CSL点阵具有的阵点位于每第三个(111)的原子平面上。

· p. 540 ·

根据CSL单胞的体积与晶体A或晶体B的单胞体积的比值来划分界面。此数值以Σ表示之。因此,低值Σ意味着穿插点阵重合的频率高,另一极端情况是$\Sigma=\infty$,它意味着二者完全无公度,或任意无规取向。一个具有相对低值Σ的界面(即肯定地可度量)被认为是重合界面,并往往伴随有特殊的物理性能,如低的界面自由能或高的可迁移性(参见Chadwick和Smith的评述,1976;Balluffi,1977,1979)。作为一个实例,图9-2(a)表示一个$\Sigma=5$的简单立方晶体的CSL,由两晶体点阵围绕垂直纸面的立方轴旋转得来。若界面平

行纸面，它便是一个旋转角为36.9°的扭转晶界。图9-2(b)表示两个具有特殊点阵常数比值的两个不同晶体的相似的CSL。上面提到的面心立方晶体中的(111)孪晶具有数值为3的Σ，被视为$\Sigma 3$界面。

一个界面，它同时也是CSL中的一个平面，每单位面积具有某一重合位置平面密度D，此密度值也与结构性质发生关系(Pond，1974)。面积$1/D$具有几何学的重要性。对CSL界面来说，呈周期性重复的两个晶体的单胞可定义为CSL的单胞，界面由此单胞的晶面铺砌而成。这些晶面中的一个面的面积为$1/D$。早期的概念是，高D值的界面应具有低的自由能，因为，占据在重合位置上的原子，就两个晶体来讲，处于它们体内的平衡位置。但不能将此论点视为普适规律，因为在真实的界面上，由于晶粒的相对平移或原子在界面重新排布(弛豫)，几何的重合被破坏了。正像Sutton和Balluffi(1987)业已讨论过的那样，低的Σ值以及其它纯几何判据不能与实测的界面的物理性质直接关联起来。

9.2.1.2　O点阵

· p. 541 ·

将CSL广义化，称之为O点阵，它经常是一个有用途的概念。由重合在一点的两个理想的相互穿插的A点阵与B点阵开始，此点作为原点。事先指出，与CSL一样，O点阵的定义是与界面的位置无关的，尽管最终我们将只关注位于界面上的阵点。设想一线性齐次映射，此映射使A与B在每一阵点位置上完全重合。此映射可以是一个单纯的旋转，或者是一个剪切形变，或者为其它操作，它可用一矩阵乘以被选定的原点为基准的点阵矢量来表示。重合位置彼此完全等价，它们中任何一个都可看作是变换的原点。概括地说，有更多的点可被取为进行变换的原点。所有这些点的总和形成一个集合，称为O点集合(O代表坐标原点)(Bollmann，1970)。可能会存在全部由O点组成的直线，称它为O直线，像位于旋转轴上的点，或O点组成的平面，称为O平面，如在剪切相变中的不变平面。CSL是O点的子集。只要A点阵中一点，它的以某单胞的原点与晶轴为参照系的内坐标数与该点以B点阵中某晶胞的原点及晶轴为参照系的内坐标数相同，此点便是O点的位置。

在概念上，O点阵比CSL的优越性是，当晶体A相对于晶体B旋转或变形时，O点的集合作连续的运动，而CSL则是突然地出现与消失。甚至，当重合点阵不存在时，O点阵仍然存在。由O点阵概念而产生的一个重要特点，是它适用于两个无公度晶体的相界面；它们的点阵只需用一个应变及旋转矩阵而相互关联起来。一个很简单的例子是两个具有相同取向但点阵常数稍有差异的两个立方晶体。通过均匀膨胀，一个晶体可转变成另一晶体。若两晶体相遇于(100)面，在O点阵与界面相交处形成一个正方形的O阵点排布。分割O阵点排列的平分线可看成是协调点阵失配的位错的几何中心。因此，在O点阵与界面位错的几何理论之间存在有密切关系(Bollmann，1974)(图9-3)。这种几何位错是一种数学方法而不须与可观察原子结构的物理位错相对应。O点阵构建的主要功能是有助于讨论界面位错的几何位置与伯格斯矢量。O点阵概念中的一个弱点来自于下述事实，对一给定的A与B晶体的取向，使A与B重合的变换矩阵不能用唯一的矩阵表示。因为，根据定义，O点阵是变换的性质而不是取向的性质，因此，矩阵表示的不唯一性也就不足为奇了。一简单例子可供说明此点。设想一立方晶体的一个对称倾转晶界，A点阵是B点阵围绕倾转轴作一定的旋转得来。得显然，此旋转轴为一条O线，并且存在这类直线组成的

点阵并与 CSL 点相交。另一种由 A 到 B 的等效变换方法是界面上的切变。在此种情况下,O 点阵是 O 平面的堆垛,它由界面平面本身以及与所有相似的平行面组成,它们与 CSL 点相交。这种非唯一性说明了为什么当人们用可观测位错赋予用 O 点阵定义出来的数学位错以物理意义时,必须小心谨慎。

直接了当的讲,为确定 O 点阵的位置,只须解一个简单的线性矩阵方程,即就是

$$\overline{X_A O_P} = (1 - \mathbf{L})^{-1} * \overline{X_A X_B} \tag{9-1}$$

式中,X_A 代表晶体 A 中任一阵点,X_B 为晶体 B 中任一阵点,O_P 为一 O 点,$\overline{X_A O_P}$为连接 X_A 到 O_P 的矢量,$\overline{X_A X_B}$为连接 X_A 到 X_B 的矢量,**L** 是一个 3×3 线性变换矩阵,它以 O 为原点运作(或以任何 O 点为原点运作,譬如待定的 O_P 点),使晶体 A 与晶体 B 重合,**1** 为一单位矩阵(参见图 9-4)。将此方程对全体 X_A 与 X_B 求解,便得出 O 点的全集。实际上,为了作出一个全集,选一个 X_B 而涵盖 X_A,则已足矣。若在 X_B 出现一重合位置,则此时作一特殊选择,令 $X_A = X_B$,方程(9-1)满足 O 点:在此条件下,方程右端为零,因此 $O_P = X_A$ 为一解。Goux(1974),Pond(1974)和 Sutton(1985)对 O 点阵进行了更详尽的讨论。

· p. 542 ·

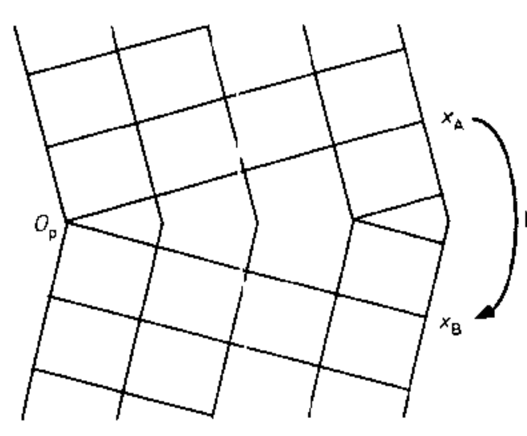


图 9-4 说明一个 O 点 O_p 的定义[见方程(9-1)]。若以 O_p 为原点的线性变换 L 将阵点 X_A 变换到阵点 X_B,则 O_p 为一 O 点

为了弄明白 CSL 点阵与 O 点阵之间的区别,我们参考图 9-5,它代表四种失配度的立方面与立方面之间的界面。点阵常数 a_A 与 a_B 之间的关系 $a_B = l a_A$,在此图中 l 由 1/2 变到 4/9。O 点阵的点阵常数由 $a_0 = (n-1) a_A = n a_B$ 来确定,n 为一实数,而不必为整数。解出 n,$n = (1-l)^{-1}$,得出 $a_0 = (1-l)^{-1} a_B$。它与更广义些的方程(9-1)的关系是显而易见的。在图 9-5 表示的实例中,CSL 与 O 点阵只在图 9-5(a)中是等全的。这是 $n=2$ 的情况,我们明白,只有在 n 为整数值的情况下,CSL 与 O 点阵才等全。在图 9-5(b)及图 9-5(c)中,仅左上角的 O 点归属于 CSL。图 9-5(a)中,全部四个角隅上的点皆为 CSL 中的点。

9.2.1.3 DSC 点阵

还有另一种点阵,这种点阵对讨论界面上的隔离位错和界面上的台阶是重要的,有时称它为 DSC 点阵,来源于**完整型位移点阵**,(Displacement Shift Complete),尽管在历史上并未成为缩略词(Bollmann,1970)(参见图 9-6)。将其定义为,一种粗放型点阵,此点阵包括点阵 A 与点阵 B(位于有一定重合位置的取向上)作为亚点阵。连接晶体 A 的一个阵点到晶体 A 或 B 中的另一阵点的任一矢量,或反向连接之,也是 DSC 点阵中的一个矢量。因此,若两点阵中的任一个发生一 DSC 矢量的位移,相互穿插点阵的完整图像以及 CSL 或者不发生变化,或者只位移一相同的矢量。对一给定的 A 与 B 的取向,DSC 点阵是唯一的,这对预测或解释界面上的可观察位错(物理位错)是有用途的,我们将在 9.2.3 节中讲述。Grimmer 及合作者(1974)进一步讨论了 CSL 及 DSC 的性质,也包括在立方点阵中构建它们的方法。

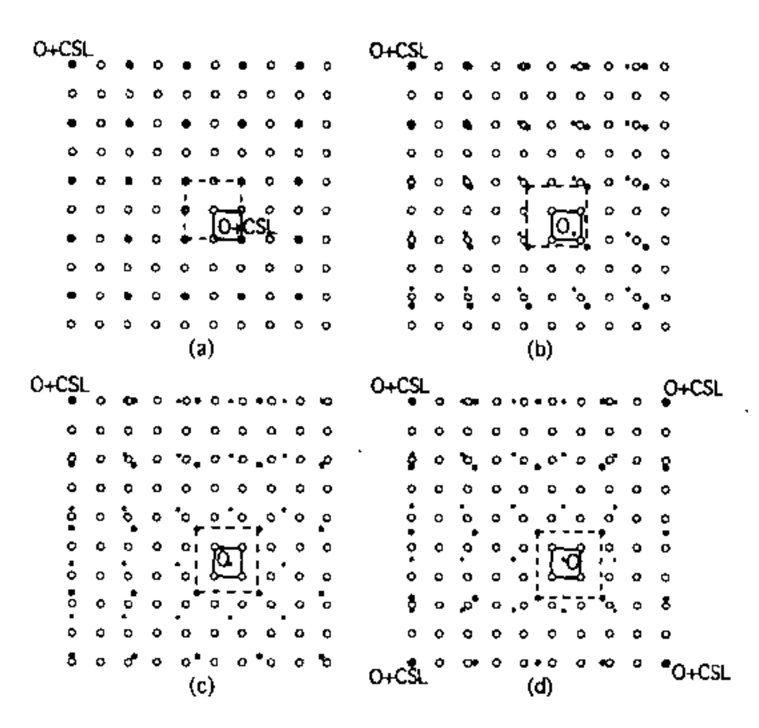


图 9-5 O点阵:四种不同失配度的立方面与立方面之间的界面的例子。黑色原子的立方点阵相对于白色原子的点阵逐步膨胀。较小的黑点(在(b)与(c)中可见)代表与此变换相应的O点阵坐标。黑点阵与白点阵的单胞分别画成虚线与实线。变换以O点为中心,它位于两种单胞之内(以O标记),将白点阵映射到黑点阵。左侧顶角位置也是一O阵点,在由(a)－(d)膨胀的每一步仍保持为O阵点。当黑点膨胀时,O点阵收缩。(a)当黑点阵的参数恰好为参考点阵(白点阵)的两倍时,出现Σ8重合界面。O阵点也是全部的CSL阵点并出现在每一黑点位置上。(b)黑点阵的膨胀约为4%。O点阵略有收缩。仅在图左上角的O阵点在图中表示出的部分晶体中始终保持为一个CSL阵点。(c)黑点阵膨胀约为8%。O点阵进一步收缩。(d)黑点阵膨胀恰好为12.5%。此时,这是一个Σ729重合界面。图的每一角隅上的O阵点也是CSL阵点

• p. 543 •

9.2.2 小角度界面

小角度界面是近乎完全重合的两个相同晶体之间的界面。实际上,它好像单晶体中的位错的平面排列,并且由几何学上可作这样的描述。位错将失配局部化,而使位错之间的晶体成为良好配比区。这个概念首先由Taylor(1934),Burgers(1940)和Bragg(1940)引入。用位错对晶界作数学描述的工作已被开拓,进行此工作的重要人物有Frank(1950),Christian(1975)和Bilby(1955)等。这种方法也可谨慎地应用于异相界面和大角度晶界。本文中的基本方程将晶体A和B的取向与A或B中等效的平面位错分布联系起来。

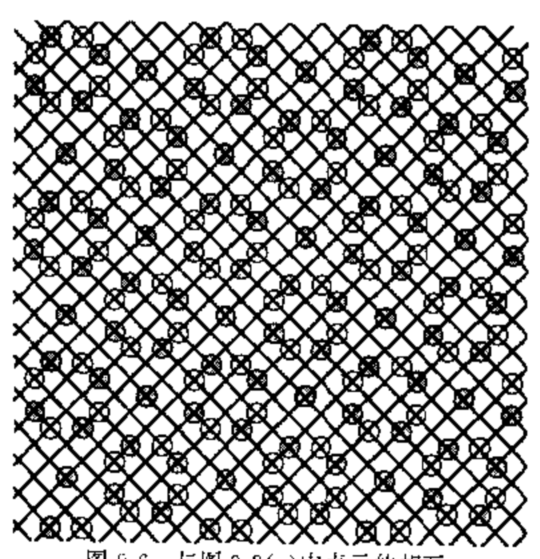


图 9-6 与图9-2(a)中表示的相互穿插点阵相当的DSC点阵。DSC点阵的阵点为精细格栅的交点

• p. 544 •

正像在 CSL 的讨论中,设想晶体点阵的两半向对方延伸而相互穿插,原子的真实位置是无关紧要的;这里讨论的晶体,其中的原子就像始终停留在它们的完整点阵坐标上。设想界面上一点 Q 和一原点 O,O 点也位于界面上(图 9-7)。现在我们问一问题:具有等

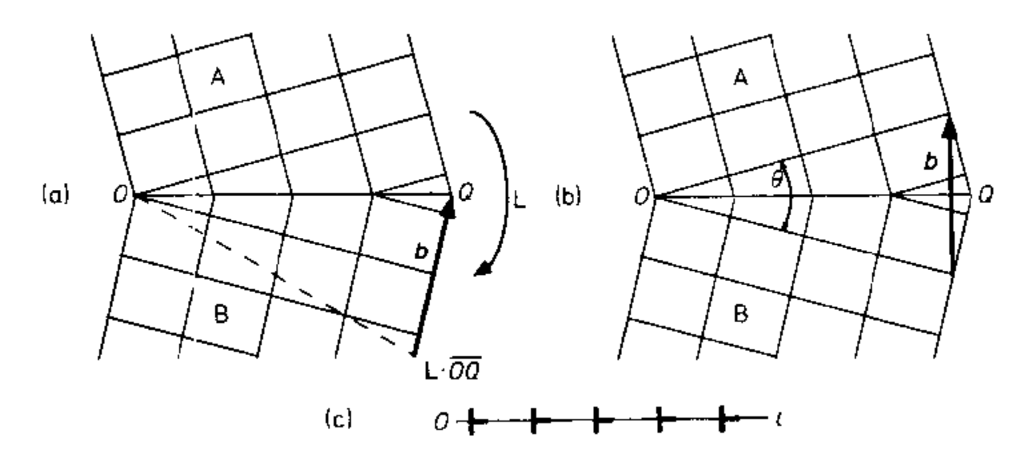


图 9-7 (a) Frank-Bilby-Christian 公式方程(9-2)的说明。L 变换将晶体 A 映射成晶体 B。变换之前,伯格斯回路的途径由 Q 开始,经过 A 和 B 回到 Q。伯格斯向量 $\boldsymbol{b}$ 是变换后的途径的末闭合的路程差[方程(9-2)]。(b)以中间点阵为基准的相同变换的说明,它给出$\overline{OQ}$单位长度的伯格斯矢量与界面取向差之间的关系的 Frank 公式[方程(9-3)]。(c)形成图 9-7(b)中伯格斯矢量总和的彼此分开的位错的一个可能分布

同取向差的界面上,其位错密度为何?或者,在 O 与 Q 之间跨越界面的总伯格斯矢量为何?在系统中设想一闭合伯格斯回路便可得到答案[Frank 方法,参见 Hirth 和 Lothe (1982)]。由 Q 开始,我们选取一闭合路径通过 B 晶体到达 O,然后再由 O 经过 A 返回 Q。现在设想一线性变换矩阵 $\mathbf{L}$,它将 A 映射成 B,或者其逆变换 $\mathbf{L}^{-1}$将 B 映射成 A。此时无须考虑 A 或 B 的原子结构,但它们的点阵通过这个变换必须重合。

• p. 545 •

对小角度界面而言,变换是一个纯旋转。然而,下面的推导适用于全部广义线性变换。在广义情况下,例如相界,在进行变换 $\mathbf{L}$ 之后,晶体 A 可能处在应变状态。现在,将变换 $\mathbf{L}$ 作用于晶体 A,令 Q 点跟随 A 运动到 $\mathbf{L} * \overline{OQ}$。与处理晶体内部位错的作法一样,从回路末闭合的路程差$\overline{OQ} - \mathbf{L} * \overline{OQ}$来定义伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}$,因此

$$\boldsymbol{b} = (\mathbf{1} - \mathbf{L}) * \overline{OQ} \tag{9-2}$$

我们将此结果称为 Frank-Bily-Christian 公式(见图 9-7)。应注意到,相对于晶体 A 与 B 来讲,它是不对称的,因晶体 B 保持不动作为参考系,而晶体 A 被变换。将 A 作为参考系,变换 B 是等效的,在此种情况下,仅将 $\mathbf{L}^{-1}$替代 $\mathbf{L}$。对旋转有用途的参考系的另一种选择是选取变换的中点,称之为中位点阵(Frank,1950),围绕一个轴 $\boldsymbol{u}$,以相等但反向的 $\theta/2$ 旋转,A 与 B 就被变换到中位点阵。一个取向差为 θ 的界面,容易证明,由 Frank 公式得到的总 $\boldsymbol{b}$ 值:

$$\boldsymbol{b} = 2\sin(\theta/2)(\overline{OQ} \times \boldsymbol{u}) \tag{9-3}$$

这是用位错表达小角度晶界所得到的重要结果(图 9-7)。横穿$\overline{OQ}$的总 $\boldsymbol{b}$ 值可用彼此

分离的点阵位错(体位错)群来表示。一般而言,每套位错群由具有相同伯格斯矢量的互相平行的等距的位错线组成,最多需要三套线性独立的伯格斯矢量。但是,这种 $\boldsymbol{b}$ 的表达方式不是唯一的,这些晶体学的论证不能唯一的预见天然生成的小角度界面中实际出现的是哪些套位错,只能知道什么是几何学上可能的。在对称小角度倾转界面的最简单的例子中,这种非唯一性不会造成困难;只有一套位错出现。根据点阵结构可计算其伯格斯矢量,因而它们的间距可由方程(9-3)推导出来。它就是 $b/[2\sin(\theta/2)]$。在更复杂的情况下,特别是对大角度的倾转或扭转界面而言,没有可观察的以相互分离的位错的形式出现的 Frank-Bilby-Christian 方程的有用解。

9.2.3 大角度界面中的位错

若晶体 A 与 B 之间的取向差大,则称它们被大角度界面分割开。用位错来表达大角度界面的形式理论与表达小角度界面者无甚差异。因为大角度界面位错理论曾经是意见分歧的源渊,为它曾举办过几次专题讨论会,由此而受益。毫无问题,在小角度界面的情况下,相互隔离的位错实际上是具有物理意义的。正像 Frank 公式提出的,这些位错与两晶体之间的界面在几何学上是等当的。在电子显微镜下可观察到这些位错单独产生的应变在位错以外的完整区域的衬度。在大角度界面的场合,情况却不相同。虽然大角度界面可在数学形式上表达为位错的排列,但这个表达式不能预示物理上可鉴别的单个位错。广义地讲,我们将位错看成是形式上满足几何学的要求,而不必是可观察的几何学的、数学的或晶体学的位错。

• p. 546 •

Frank-Bilby-Christian 公式,方程(9-2),与前面引入的 O 点阵密切有关。在 Frank-Bilby-Christian 公式中,$\boldsymbol{b}$ 将一特殊的点,我们指定此点位于晶体 B 中(L 矩阵将 Q 变换成此点)与另一点连接起来,我们指定此点位于晶体 A 中(即原来的 Q 点)。根据定义,O 是一个 O 阵点,因为它是变换的原点。现在,如果我们附加一条件,令 Q 也是一个 O 阵点,那么在变换之前 Q 在 B 单胞中的位置与变换之前在 A 单胞中的位置是相同的,这是 O 阵点的定义。变换之后,通常,Q 被带到 B 的另一单胞中,现在它与 A 的某一单胞相重合,Q 是通过变换进入此单胞的。因为线性变换未改变它在 A 单胞中的位置,它在 B 单胞中的新位置与未经变换 B 单胞中的位置相同。换句话说,我们已证明 $\boldsymbol{b}$ 是 B 的点阵矢量。将此论点反推,易于证明下列陈述,那就是若 $\boldsymbol{b}$ 是 B 的点阵向量,则 Q 与 O 一样必须是一个 O 阵点。此结果亦可用 O 点阵方程(9-1)表示,在此方程中 x_A 相当于 Q,O_P 相当 O,$\overline{X_AX_B}$ 相当于 $\boldsymbol{b}$。以此关系代入,可知 O 点阵方程是 Frank-Bilby-Christian 方程的特例。O 点阵方法与 Frank-Bilby-Christion 方法,二者是以位错来描述晶体界面数学结构的等同方法(Knowles,1982)。有时,将这些位错称为初级位错以区别于界面中称为二级位错的附加位错。

前面讨论 O 点阵时,我们曾指出 **L** 变换的不唯一性。由此造成的后果是,根据 Frank-Bilby-Christian 方程,界面的位错表达式中的 $\boldsymbol{b}$ 是不唯一的。这种不唯一性是前面提到的 $\boldsymbol{b}$ 的分离表达的不唯一性之外的另一不唯一性。

若在 A 与 B 之间的完整界面上加入晶体学位错,这些位错可以是,也可能不是可观测的实体。如果这些二级位错以规则分布的二级位错的形式存在,则它们起到改变界面原始取向的作用。人们可定义与此再取向界面对应的新的初级位错,在此情况下二级位错已

被定义排除了。因此，有规则的相互隔开的二级位错的可观察性不能单纯的建立在晶体学的基础上，它依赖于界面上的原子松弛。在 Sutton 的论文中有详尽的讨论(1984)。

到目前为止，我们的讨论关注在用位错排列来描写两个晶体的取向差。如果我们仔细考虑位错以外的其它地方皆为完整的界面上的一条位错的几何学时，情况则完全不同。Pond 及合作者(Pond，1977，1983；Pond 及 Bollmann，1979；Pond 和 Vlachavas，1983)曾深入地分析了这种情况的晶体学，以及界面上单个不全位错的更复杂情况的晶体学，在这种界面上，位错将具有不同结构的界面区域分隔开。在一个初始完整界面上的位错是以类似 Volterra 方法定义的(见图 9-8)。正像在我们先前已阐述的理论中，位错的定义是在完全无松弛的点阵中进行的。然而，这样定义的位错是一个拓扑学的特征，当原子局部松弛时不改变它的性质(伯格斯矢量)。其方法如下：在连续体理论中，制造一个具有无限小直径、长度为无限长的笔直的空心圆柱体，其轴线位于界面上。这就是位错核心。如果明确地思考一个不连续的点阵，则圆柱体是不必要的。现在，在界面上作一平面切割直到核心处，切割面上下的材料分别位移 t_A 和 t_B。然后添加或移去一些材料来恢复界面两旁的匹配，由此界面被修复了。如此定义出来的二级位错的伯格斯矢量为 t_A-t_B。晶体的平移对称要求t_A-t_B 为 DSC 点阵的一个矢量。这种位错称为 **Read-Schockley 位错**，这是由于两位作者首先讨论了它们而得名。这些位错不同于晶体 A 或晶体 B 中伯格斯矢量分别为 t_A 或 t_B 的点阵位错。Read-Schockley 位错带有一个台阶，台阶的高度是 t_A-t_B 垂直界面的分量。它们也可能存在于相界面并已被观察到。

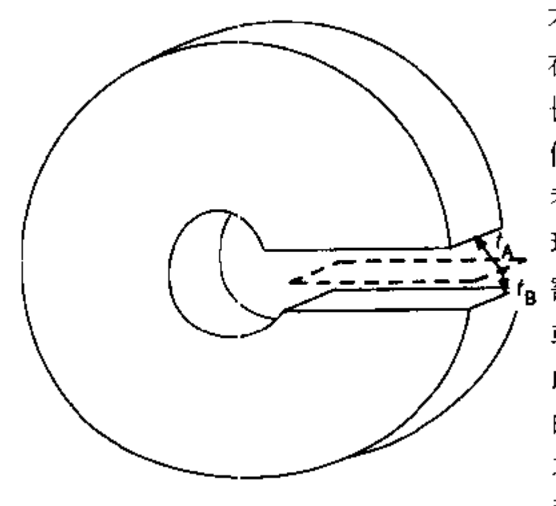


图 9-8　在界面上产生位错的 Volterra 方法示意图

• p. 547 •

还有其它种类的位错，其伯格斯矢量不是 DSC 的点阵矢量，称其为**补充位移位错**。至少当晶体之一为非均称形结构时，便有此可能，例如一个晶体为金刚石结构。如果 t_A、t_B 平移中的一个不是点阵矢量而是一个滑移或螺旋位移，此时这种位错就会出现(如硅中的 a[111]/4 位移；参见第一章的 1.5.2 节)。两晶体具有相同的点群对称操作并伴之以不同的位移是必须的。此时，补充位移位错会将相同结构的畴分割开。

除已介绍的晶体位错，Read-Schockley 位错及补充位移位错之外，其它不太常见的线性缺陷也会存在于晶体界面上。我们只简单提及一下，读者可参看 Pond 及合作者等人的详尽的描述(Pond，1977，1983；Pond 及 Vlachavas，1983)。首先，如果在 Volterra 方法中，我们将一点群操作施之于 A 点阵，再与施于 B 点阵的一个点群操作结合替代组合位移操作，则会出现这种情况。造成的缺陷称为**界面倾错**(interfacial disclination)。如果，至少点阵中的一个还是非均称形的，在 Volterra 方法中点群操作可与平移相结合，其结果称为**界面旋错**(interfacial dispiration)。

• p. 548 •

最后，我们指出，前面关于界面位错的几何描述，若不将原子松弛考虑在内，作为对实际界面的描述是不完全的。虽然原子松弛不能改变界面位错的伯格斯矢量的总和，但它能引起位错的分解，界面的再取向，或者伯格斯矢量的再分布，伯格斯矢量是由原设定的位错核心算起的，所有这些都会显著地改变界面的结构。例如，思考一下为了降低由一种 CSL 取向而引起的点阵失配能而预先设想的二级位错网。实际出现的位错，或在一松弛后的原子模型中出现的位错，会具有稍不同于由 DSC 理论得出的伯格斯矢量。无论如何，天然出现的伯格斯矢量，通过位错间距的不等性而能满足晶体学的约束。更有甚者，松弛可引入新型位错。例如，未松弛的双晶体会具有某些特殊对称性，譬如界面上的镜面对称，原子松弛会使它破坏掉。在这种情况下可能出现两种退化的界面对称结构。一种特殊位错，称为**松弛位移位错**，会将这种结构的畴分割开。界面的原子模拟将在 9.4 节中讨论。

9.3 异相界面 几何特征

可利用在同相界面中使用过的相同术语来对异相界面作几何学的描述。除非两个点阵碰巧或设计成两个点阵矢量的比值为有理数，否则不存在恰当准确的 CSL，但构建一个 O 点阵是可能的，正像在 9.2.1 节中所描述的那样。界面典型地含有 O 阵点组成的点阵，被几何位错线平分。人们经常讨论点阵结构相同但点阵常数不同的晶体，它们位于相同的取向，最简单的例子或许是两个立方晶体处在立方面平行立方面的取向上，即意味着它们的晶轴相互平行。一个立方面平行立方面取向的特别简单界面是平行于{100}的界面（图 9-3）。几何位错位于正方形点阵，平行于立方轴，位错之间的距离与失配度成反变化。
• p. 549 •

设想一个真实的但完整的界面，界面上的原子已发生松弛而离开它们的完整晶体坐标。几何位错线可能与实际的位错核心有联系，界面两旁的失配集中在这里，在它们之间的地区，界面两旁的点阵配匹良好。另一种可能性，是位错分解成不全位错（偏位错），将界面上完整但不相同的区域分开。不论是全位错或不全位错，它的作用是将失配局部化，皆称之为**失配位错**。

人们将界面区分为**共格**界面，**半共格**界面或**非共格**界面。这些名称分别意味着界面是完整匹配的，界面含有被失配位错分开的完整匹配区，或者没有完整匹配区。

由于点阵良好匹配的 Ⅲ - Ⅴ 族化合物半导体结在高性能器件中的重要性，失配位错在电子学中引起很大兴趣。器件性能非常敏感地依赖于界面结构。Jain 及合作者（1990）评述了关于 Ge_xSi_{1-x} 应变层及超点阵结构的理论与实验研究工作，他们概括了很广泛的参考文献。一个关键的问题是，一个外延生长的晶体薄层，在共格界面变得不稳定而生成失配位错之前，它能生长多厚？此厚度称为**临界厚度**。Frank 和 Vander Merwe 的模型（Frank 和 Vander Merwe，1949；Vander Merwe 和 Ball，1975）提供了理论答案。

思路是，如果位错的能量比由它解除的弹性应变能小时，引入失配位错在能量上是合算的。正像 Jain 及合作者（1990）曾讨论过的，对原模型已作过几次改进，但普遍认为，观察到的临界厚度大于根据能量平衡的设想而估算出的数值，并认为动力学效应或者提供可使用的位错的多少起实质性的作用。

9.4 同相界面结构的模拟

9.4.1 原子间相互作用势函数

现在我们讨论曾用以预测界面上原子位置的理论方法。虽然两个相遇的表面的几何取向对界面的结构施加一些约束，局部原子坐标的自由度仍然允许有大量不同的结构出现。现实中出现的平衡原子结构是能使自由能最小，并且，一般来讲，它与终结生长的完整的自由表面的简单地一个靠一个的堆放的结构无相似性。甚至，根据界面晶体学知识对结构进行的科学猜测，也与用显微镜观察到的结构相距甚远。给定晶体两部分的取向，详尽地预测界面的结构，是计算科学的领域，称之为原子模拟。

用原子模拟的方法对界面结构进行理论预测绝对不会是完全可信的。原因之一是，原子自由度的数目总是太大而不能全部涉及。然而，用下面将要讲述的方法可推导出几个可供合理选择的结构。另一基本问题是对设定结构所具有的自由能计算的不确定性。所有类型的计算的关键输入是能量和原子间作用力的描述，现在我们就讨论这些。

业已公认，在总能量的计算中，电子的坐标不是独立变量。这是 **Born-Oppenheimer** 法或称**绝热近似法**的主旨，一旦原子核的位置确定，电子波函数以及由此而决定的电荷密度便唯一的确定了。因此，固体的总势能是原子(即原子核)坐标的唯一函数。若人们已知相应的电荷密度，则可仅用静电学的方法来计算作用在每个原子核上的力(**Hellmann-Feynman 定理**)；直到最近，人们仅试图将这种方法应用于包含少量原子或简单金属的系统(将在后面讨论)。对涉及过渡金属以及成千上万个原子独立坐标的系统，曾经应用过各种更经验性的方法来模拟原子间的作用力。

• p. 550 •

处理全部金属和绝缘体的最常用方法是假定原子为经典性的点状物体，通过原子对偶之间的势函数而相互作用。推导这些势函数的一些方法随之相继出现。首先，对简单的 Sp 键结合云的金属而言，即 Li、Na、K、Mg、Al，这些金属原子相互作用的势函数可根据球形屏蔽电子云的相互作用静电学方法而精确地推导出来。这是因为在这些系统中，离子实对传导电子的作用是弱微扰，这些电子以线性叠加的方式对它们屏蔽。由传导电子的角度来看，离子实可以无实状态的弱势函数来表示，称为**赝势函数**(例如见 Harrison，1966)。最终的电子密度是球形电荷密度的叠加，因而原子间的相互作用力是成对加和的。最终的原子对总的势函数可能是彻头彻尾从头开始的(ab initio)，即意味着在势函数的推导过程中未向实验数据中拟合任何参数。近期 Walker 和 Taylor(1990a，b)出版了这类从头开始的势函数。关于简单金属的原子对势函数的更进一步的理论背景，Heine 及合作者(1990)，Pettifor(1987)和 Halfner(1987)写出了详尽的论文。

在费米能级上或靠近费米能级 d 电子的出现破坏了这个简易的线性屏蔽图像。对过渡金属和贵金属而言，从头开始的原子对偶势函数是不能推导的。传统的方法是经验性的。曾有人将一些多少有点任意的函数拟合于晶体整体性质，如结合能、点阵参数，弹性常数和空位形成能等而产生原子对偶势函数(Gehlen 及合作者，1972；Crocker 及合作者，1980；Vitek 和 Srolovitz，1989)。六角金属总是出现问题，因为除镁外，其它六角金属并不接近"类似自由电子"，并且原子对偶势函数不能复制它们的非理想轴比。因此，有人曾使

用一个对六角金属普适的原子对偶势函数，利用此函数人们至少希望了解与密堆六角点阵有关的一般特点而不必对任一个别金属进行模拟(Serrra 和 Bacon，1986)。

一组更现实些的经验的或半经验的适用于过渡金属和贵金属的势函数已越出单纯原子对偶相互作用的描述之外。它们被称为**二次矩模型**(Cyrot-Lackmann，1967；Allan，1970；Ducastelle，1970；Allan 和 Lannoo，1976；Rosato 及合作者，1989)，**有效介质模型**(Norskov 和 Lang，1980；Stott 和 Zaremba，1980；Jacobsen 及合作者，1987)，**嵌入原子模型**(Daw 和 Baskes，1984；Foiles 及合作者，1986)，**Finnis-Sinclain 势函数**(Finnis 和 Sinclair，1984；Ackland 及合作者，1987)，或**胶粘模型**(Ercolessi 及合作者，1986；Heine 及合作者，1990)。我们将这组模型称为各向同性 N 体势函数。它们的零点能皆具有下列函数形式：

$$E = \sum_i F(\rho_i) + \frac{1}{2}\sum_{i,j} V(R_{ij}) \tag{9-4}$$

$$\rho_i = \sum_j \phi(R_{ij}) \tag{9-5}$$

这里求和是遍及点阵位置进行的。函数 F 称为嵌入函数或胶粘函数，在二次矩模型及 Finnis-Sinclair 势函数中为一平方根。此平方根项来自电子能态密度的简化紧束缚近似。在其它处理方法中，嵌入函数是由一给定原子位置上局部密度为 ρ_i 的均匀自由电子气中嵌入一个原子的能量中推导出来。在其中任一情况下，它是密度 ρ 的负值凹函数。函数 Φ 为一密度函数，有时将它解释为自由原子的电荷密度，在另种情况下，解释为紧束缚哈密顿原子相互作用正方矩阵元素的度量，或者简单地看成是一个经验量，用来定义原子或电子的局部密度。$V(R)$是一个原子对偶相互作用势函数，含有数据拟合参量。Finnis 及合作者(1988)和 Carlsson(1990)提供了这类模型的详尽讨论。Vitek 和 Srolovitz(1989)也发表了有价值的讨论和参考文献。Oh 和 Johnson(1988)推导出适用于六角金属的第一个这类势函数(Mg，CO，Ti，Zr)，Igarachi 及合作者作出了适用于(Co，Zr，Ti，Ru，Hf，Zn，Mg，Be)的势函数，并且，它不同于原子对偶势函数，在参量拟合的过程中，成功地将非理想 c/a 比值包括进去。

• p. 551 •

为了实用目的，各向同性 N 体势函数的行为与原子对偶势函数很相似，极乎可直接计算。曾对面心立方纯金属进行过深入的检验，效果良好。它们的局限性在于未将总能量与结合键角的依赖关系考虑在内。不幸的是，这个被忽略的与键角有关的力的重要性有时是很显著的，正像当势函数不能再形成某些立方晶体的负 **Cauchy** 压力时(Pettifor 和 Aoki，1991；亦参见第二章的 2.3.3 节及表 2.4)，或者在体心立方金属的结构稳定性的物理根源的问题上(Pettifor，1987)，在这些场合应用它们时要特别小心。

在向着金属的势函数现实主义的攀登中的下一步，是超越二次矩近似方法，进入 **3 体和 4 体势函数**以及**紧束缚模型**。刚刚开始将这些方法应用于固体固体界面的模拟，尽管在文献中有些关于体心立方金属中的表面和位错的结果。由原则上讲，使用从头计算法可得出最准确的结果。由于计算成本的原因，它们尚未被应用于研究金属界面结构，但这种情况很快就要改变。

就绝缘体而言，已使用 **Born 模型**进行模拟(Born 和黄昆，1954)，在此模型中，总能量中的结合能部分是离子库伦相互作用按原子对相加的总和。此能量被一短程排斥能抵消，此排斥能或者被拟合于点阵参数中及完整晶体的体弹模量中，或者由**电子气方法**确定

(Gordon 和 Kim，1972；Kim 及 Gordon，1974)，或者根据 **Hortree-Fock 计算方法**确定(Pyper，1986)。Born 模型已被扩展包括离子周围的极化壳层。Harding(1990)评述了离子模型的进一步改进及其在原子模拟方面的应用。在下列论文中作了详细论述并介绍了参考文献，他们将此方法应用于晶界(Duffys 和 Tasker，1983，1986a、b；Duffy，1986；Mackrodt，1987；Bingham 及合作者，1989)及界面(Tasker 和 Stoneham，1987；Cotter 及合作者 1988；Allan 及合作者，1989；Daviez 及合作者，1989；Kenway 及合作者，1989)；由原则上讲，处理同相界面与异相界面是无区别的，尽管后者计算成本可能高一些。

在半导体方面，受到由 sp^3 杂化键造成的四重配位的稳定性的启发，已开发了一些与角度有关的经验性的原子相互作用势函数。最有名声的势函数是由 Stillinger 和 Weber(1985)以及 Terscff(1988a，b)作出的，另外几个函数也被提出。对 Ge 提出的 **Stillinger-Weber 势函数**由 Ding 及 Anderson(1986)进行了参量化。其中尚无一个被认为用于结构预报是完全可信的，因为它们对整体性质进行拟合而且对与悬挂键或重杂化相关的能量仍表达的很差。对层错能的描述也不正确。

• p. 552 •

实空间紧束缚方法曾被应用于硅中的晶界来计算电子的与原子的结构(Paxton 和 Sutton，1989)。此方法比纯经验方法可靠些，但计算成本要高出 2 到 3 个数量级。

自 1985 年以来，半导体中无线性屏蔽近似的从头开始的赝势函数方法以及随后的原子对偶势函数表达式都出现了快速进展，此时正当 Car 和 Parrinello(1985)证明了如何对以数千个平面波为基础的 Schrödinger 方程求解而得出带有同时调整离子位置的波函数；或者对它们的运动方程求解，或者将它们的总能量极小化。有几个计算总能量和解 Schrödinger 方程的全自洽方法，它们全是基于将波函数展开成平面波的傅氏级数(Payne 及合作者，1986)。1991 年末的最新成就(Stich，1991)是对在一周期性重复的晶胞中超过 400 个硅原子的系统的总能量进行了极小化。原子相互作用的显含势函数或原子间作用力的经典概念不再应用于这些计算，这些计算得出由系统中的全部电子及其它离子作用在每一离子上的总力。其它自洽从头计算法，如松饼罐(muffin-tin)轨道方法的全势函数 MTO 线性组合(FP-LMTO)，或**缀加平面波**方法的线性组合(FLAP $\overline{\mathrm{W}}$)曾被应用于计算界面解，但只能处理重复晶胞中很少几个原子。后面的这些方法，其计算成本也是很昂贵的，而为找寻最低能组态所需的全体原子位置的完全松弛尚未进行。

9.4.2 模拟技术

界面原子模拟方法在原理上是简单的，但在实施细节上是复杂的和多样的。在这一节中，我们概括地介绍一下原理，而不涉及算法的细节，关于算法已有文献记载。通常是将界面构建在周期性重复的晶胞内，此晶胞称为**模拟晶胞**，或者就称为**"盒子"**。有时盒子进行三维重复，在这种情况下模拟实际上代表界面的无限堆垛。更经常的是，对垂直界面的方向(z)作特殊处理。一种方案是在合理远的地方引入自由表面，使得界面与自由表面之间的相互作用可忽略不计。这往往需要在界面两侧有几十个原子平面。为计算方便，相同的周期性边界条件适用于 x,y,z 三个方向，这样形成的三明治(夹层面包)有时仍要在 z 方向周期性的重复，要有足够的间隔真空使它们无相互作用。另一方案是，假定距离界面适当远的地方原子一个对一个地平滑均匀的将这些薄层连接到一个半无限刚性晶体。这些

刚性晶体有三个平移自由度，因此它们“漂浮”在含有界面的原子三明治上。后一方案的优点是，在保持原子自由度数目尽可能少而使计算成本最小的情况下，消除了表面的影响。

· p. 553 ·

给定一个开始的结构，选定边界条件和计算总能量以及作用在原子上的力的算法，为探求平衡结构仍有各种不同的计算方法。

首先，也是最重要的，寻找绝对零度时的静态平衡结构。进行此项工作的最直接方法是用迭代法调整原子位置，一直达到所有的力全部消失。我们称此方法为**分子静力学**。为此目的，有许多算法已经成熟，如**共轭梯度法**(Fletcher 和 Reeves，1964)或**称为变量度规法的 Newton-Raphson 方法**的广义化，在 Lootsma(1972)的书中已作为范例论述。

选择什么方法对什么系统进行，要对使用计算机的时间，编码的方便性和所需的内存等三方面进行综合考量。Newton-Raphson 及有关方法总是比共轭梯度法的效率高些，但为了必须保持一个总能量对原子坐标的二阶导数的矩阵，并每经一步迭代便要更新而需要更多内存。

第二种计算是在一定温度下对系统模拟。Pontiris(1988)写了一个评论性的总结。最直接了当的方法是动力学模拟，在此方法中用数值解法解经典运动方程。这种动力学模拟称为**分子动力学**(MD)。在每一步进时间间隔，全体原子的坐标都要更新，步进采用的方法为**齿轮预报器-修正器算法**。MD 的最简单方法是模拟一个微正则系综(恒内解)。一个更复杂些的方法能模拟恒温及恒应力状态。因附加这些恒温或恒应力约束而付出的代价是原子稍稍偏离牛顿力学的轨迹。这个影响在正常情况下是不显著的。通过冻结原子运动，也能用 MD 程序探索零度时的平衡结构，它确实比直接的分子静力学方法或能量最小化方法优越，因为* 根据 MD 而进行缓慢冻结方法有时称为模拟退火。这些技术曾与总能量计算的平面波方法以及与原子相互作用力模型相结合使用。

非零温度计算的另一种类型是根据 **Metropolis Monte Carlo(MC)算法**(**Metropolis** 及合作者，1953；Binder，1984)。这种方法不能追踪被研究系统的动力学过程。更确切地说，它的目的是形成微正则系综或正则系综的子系综。此方法在异相界面的研究中已取得很大收获，在合理的计算时间之内，研究原子种类发生交换的状态，比 MD 方法更具优越性。用 MD 方法，在模拟所用的短暂时间内，有代表性的时间仅几皮卡秒(10^{-12}秒)，实际上很少一部分有关的相空间进入系统中。MD 方法也要求各种元素的粒子数目守恒。在下列文献中(Foiles，1985；Rogers 及合作者，1990；Bacher 和 Wynblatt，1991；Bacher 及合作者，1991；Binder，1992)讨论了 MC 方法的应用。

在基本原理计算中，还有几种算法，它们专门处理总能量对电子坐标求极小值问题，有时，也同时对离子坐标求极小值(Payne 及合作者，1986；Remler 及 Madden，1990)。由 Car 和 Parrinello(1985)首创的一类基本原理 MD 计算中，在原子坐标发生更新之间，电子坐标往往尚未完全松弛。

· p. 554 ·

最近开发了一个进行非零温度计算的非常简单的方法(LeSar 及合作者，1989；Sutton，1989a，b，c；Najafabadi 及合作者，1991)，用此方法完成了静态能量极小化，但用了一

* 能量的局部极小值不易使系统受到限制。

个包含晶体**自由能**在内的有效势函数。此想法基于全准谐和声子态密度的简化。如果给定原子坐标，人们在原则上可计算动力学矩阵，而后计算声子的态密度，将它积分便得到自由能。这方法的计算开销是昂贵的，而且不能提供将自由能对原子坐标求极小的实用方法。然而，若只保留动力学矩阵主对角线各项之和，它是声子态密度的二次矩，便可导出热力学函数的近似式，它以原子对偶相互作用的附加项的形式出现。由最终有效势函数，可导出依赖于温度的有效作用力，使用它来求得自由能的极小值。

后面的方法尚未应用于离子晶体。因为库仑势是长程的，这便提出了有关模拟的一个普遍问题。应用专门技术对平行于界面在两维方向上周期重复的晶胞求和(Heyes 及合作者，1977)。用浮块法来处理远离界面的边界条件，已设计了一个称为 MIDAS 的计算程序(Tasker，1978)来处理离子晶体中界面的静态松弛，它已成为在市场上可买到的商品。

9.4.3 结果

根据结构和结合键的类型，可将界面结构原子模拟的结果总结为：(a)简单 sp 键结合的金属，应用以原子对偶势函数为基础的赝势函数，(b)面心立方金属，使用经验性的各向同性的 N-体势函数，(c)体心立方金属，使用经验性的各向同性势函数，(d)体心立方金属，使用简化的紧束缚方法，(e)半导体，应用经验性的非原子对偶势函数，(f)半导体，使用基本原理方法，(g)离子结合材料。人们可将已研究过的界面类型划分为(i)对称倾转与孪晶，(ii)非对称倾转，(iii)单纯扭转以及(iv)倾转与扭转混合。如果在全部各种类型的材料中的各类界面全用最准确的从头计算法来研究，那将是最理想的，但这只对几个最简单系统才刚刚成为计算上的现实。幸运的是，在大多数情况下，用很简单的模型可获得有用途的信息，正像我们在这里总结的。

体心立方金属

在体心立方金属中，对 α-Fe 应用经验性的原子对偶势函数(Johnson，1964)，对钼使用被 Ackland 和 Thetford(1986)修正过的 Finnis-Sinclair 势函数研究了对称倾转(Wolf，1990a，b，c)和扭转界面(Wolf，1989)以及无规取向界面(Wolf，1991a，b)。Bnokman 和 Balluffi(1981)，以及 Sulton(1991a，b)也研究了无规取向界面的一些性质。Wolf 及合作者，以及 Sutton 发现结构与界面能之间的特殊关系，这种关系也应用于被 Wolf 和 Phillpot(1989)称之为典型大角度差晶粒界上，这种晶界远离任何特殊(低 Σ)界面。他们的被大量原子模拟支持的结论是，界面能随界面两旁平行于界面的原子平面的面间距的减小而增加。较大的晶粒界展宽也与较小的面间距相关联。总的来讲，对体心立方金属进行的模拟较少，因为势函数不如面心立方金属的那样满意。Paidar(1990)使用多项式势函数，在这种势函数中六角密堆结构是稳定的，来模拟亚稳体心立方结构中的(110)倾转界面。他证实了用结构单元(参看下节)来说明体心立方的例子。此外，他还观察到在(332)界面上原子结构的特别扩展的松弛，此现象被认为是六角密堆结构的形核。

六角密堆金属

• p. 555 •

对六角密堆金属而言，此领域比立方金属开发的较少，因为对某些指定金属推导可信赖的势函数是困难的。Bacon 及其合作者应用(Serra 和 Bacon，1986，1991；Serra 及合作者，1988，1991；De Diego 和 Bacon，1991；Pond 及合作者，1991)经验性的原子对偶势函数

对一组常见的六角密堆金属的$\{10\bar{1}1\}$，$\{10\bar{1}2\}$，$\{11\bar{2}1\}$及$\{11\bar{2}2\}$孪晶界进行了一系列模拟。后面几个作者与 Mg 的各向同性 N-体势函数进行对比研究(Igarachi 及合作者，1991)。两种模型发现的组态和走向定性地讲是相同的。得出的结论是，在具有近乎理想的 c/a 轴比值的金属中，$\{10\bar{1}2\}$及$\{11\bar{2}1\}$孪晶的孪生位错沿着界面成平面状宽广分布并易于滑动。在$\{10\bar{1}1\}$及$\{11\bar{2}2\}$孪晶上的孪生位错是高度集中的并且几乎不能动。Serra 及合作者(1991)对孪晶实验结果的讨论是与原子模拟的结论相一致的，因为在$\{10\bar{1}1\}$及$\{11\bar{2}2\}$上发生孪生是困难的。并得出结论，这些位错核心性质的差异比孪晶界面能的差异更为显著。

面心立方金属

在这里可以讲述的一些带有普遍意义的结果，主要来自对面心立方金属 Al 与 Cu 作的原子模拟，其中的一个例子示于图 9-9 中。首先，被公认的一个结果是，经常发生晶粒的刚体位移，这种位移消除了 CSL。这是铝的倾转界面的一个主要特征，这是 Pond 及合作者(Pond，1977；Pond 及 Vitek，1977；Pond 及合作者，1978；1979；Vitek 及合作者，1980)根据赝势函数(Dagens 及合作者)用原子对偶势函数研究 Al 得出的。

另一个具有普遍意义的结果是，相同的界面取向存在有多重的亚稳结构(Weins 及合作者，1971；Vitek 及合作者，1980，1983；Oh 和 Vitek，1986)。有时这些结构被两个晶体的一个对称要素关联起来，在这种情况下，它们在能量上是简并的。也会出现晶粒不同相对位移的有明显区别的结构。其中一个是模型中的平衡结构，其余则是亚稳的。通常，不同的亚稳结构有不同的刚体位移的垂直分量，因此它们的超额体积不同。这提供了在界面上存在非局域化空位的有趣的可能性，它以具有较大的超额界面体积的亚稳结构区域的形式存在。在 Sutton(1984)的评论文章中有关于界面结构多重性的进一步讨论和实例。有关 Σ5 界面的计算机模拟的预测(Vitek 及合作者，1983)表明结构的多重性是由于结构单元(封闭的三角菱柱体或四面体单元)的不同排布。这些预见性结果，最近已被 Au 双晶体的高分辨电子显微镜的工作所证实(Krakow，1991 a，b)。

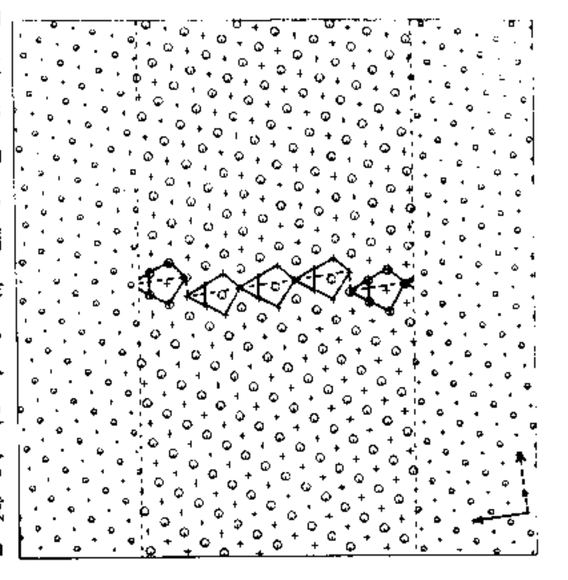


图 9-9　沿[110]方向观察，铜的非共格 Σ3 孪晶界的计算结构。它的平面取向是与$(1\bar{1}2)$面成 8°，即$[\bar{1}11]$方向恰好与界面平行。此图表示两层原子(圆与十字)。实线矢头与虚线矢头分别表示$[\bar{1}11]$及$[1\bar{1}2]$。其相应的高分辨电镜图像示于图 9-29 中

• p. 556 •

Au 的[011]扭转界面的结构是一个非常丰富的研究领域，也是一些不同意见分歧的发源地。Majid 及合作者(1989)最近用 X 射线衍射及计算机模拟研究了 Σ113，Σ25，Σ13，Σ17，和 Σ5 的界面(扭转角分别为 7.6°，16.3°，22.6°，28.1°和 36.9°)。Σ5 界面的结构曾经是一个最难说明的结构，Oh 和 Vitek(1986)早期的工作提出一个特长周期或无周期性的

结构，由亚结构组成，它们以 A_1 及 A_2 标记之。这些亚结构，单个来看，只是亚稳的。Majid 及合作者(1989)反对此结论，它们的最小自由能结构是一个发生较小量点阵位移的 CSL 单元(见图 9-10)，这种结构对 X 射线衍射图像的结构因子作出最佳的说明(见 9.6.1.6 节)。他们作的模拟使用 Au 的嵌入原子模型。最近，Needels 及合作者(1992)完成了从头开始计算，结果肯定了 Majia，Bristowe 和 Balluffi 的低能结构。非零温度计算(Srolovitz，1992)表明，事实上，在室温短周期结构单元的混合结构是会出现的。

• p. 557 •

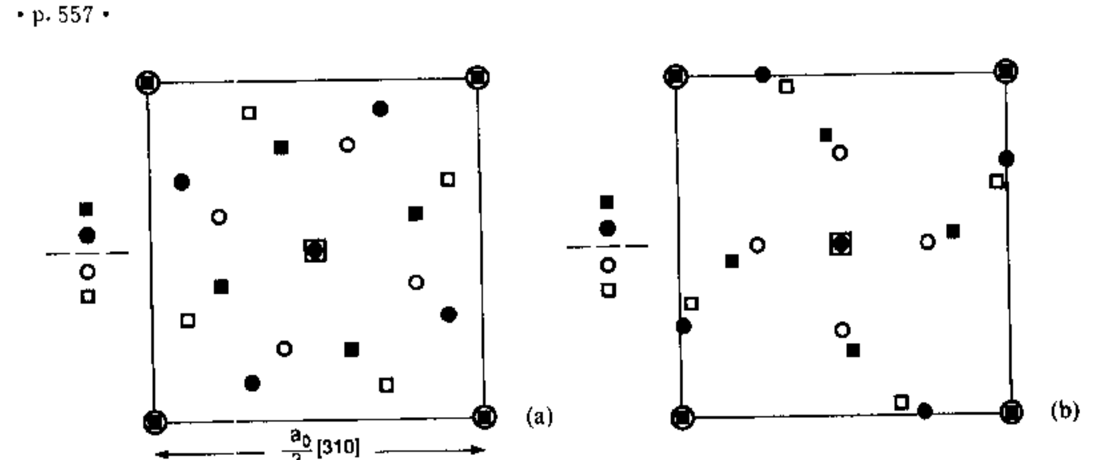


图 9-10　Au 的 Σ5(36.9°)[001]扭转界面的两个模型。(a)Majia 及合作者的模型(1989)，在这样的放大比例上，是与完全未松弛的几何排列无区别的。(b)Fitzsimmons 和 Sass(1988，a，b)的模型，清楚可见大的原子松弛[根据 Needels 及合作者(1992)]

其它原子模拟表明，预测的平衡结构是与势函数有关的。Cu 和 Al 的[001]对称倾转界面及 Σ3 孪晶界面结构的比较即为一例(Smith 及合作者，1977；Sutton 和 Vitek，1983 a，b，c)。原子对偶势函数表明 Al 在其最近邻处是正值并为排斥力，而用于 Cu 的势函数在第一近邻距离处有一极小值，因此，不同结构的出现可能不会令人惊奇。更近期，对铜的研究工作(Wolf 及合作者，1992)表明其它影响因素。特别是那些造成 Cu 比 Al 具有更低层错能的因素，可能对决定非共格 Σ3 界面的结构(图 9-9)起重要的作用。对铜使用的 EAM 势函数以及经验的原子对偶势函数(Crocker 和 Faridi，1980)指出靠近(211)取向的界面特别宽，扩展到 1～2nm 宽，这已被高分辨电子显微照像所证实(见图 9-34)。Wolf 及合作者用菱方系 9R 相的薄界面层对此作了解释，9R 相薄界面层是为改进界面两侧原子的配匹而形成的。就是这个菱方相，先前在 CuZn 和 CuAl 合金中称为马氏体结构，近来在体心立方 Fe 基体中的 Cu 脱溶相中已被证实(Othen 及合作者，1991)。

原子模拟的一个最重要结果是用二级晶界位错作晶体学描述，如何在原子结构中将其表现出来。在这方面的一个有用途的概念，它基于模拟面心立方金属的结果，便是结构单元模型，我们将在 9.4.4 节中描述。

半导体

这里，我们提一下对半导体进行的一些晶界模拟。Payne 及合作者(1986，1987)对 Ge 中的 Σ5(001)扭转界面进行了开拓性从头开始计算。这些作者使用了与 Car-Parrinello 方法(Car 和 Parrinello，1985)有关的迭代方法对原子位置进行松弛。Paxton 和 Sutton

(1989)使用一个半经验性的实空间紧束缚模型研究了对称(112)、(310)、和(111)倾转界面及堆垛层错的电子与原子结构。Kohyama 及合作者(1988,a,b)使用一个很相似的方法来模拟(112)及(310)孪晶,得到了相似的结果。除鉴定一些亚稳结构外,这些作者发现最低能量结构只含有四重配位原子。Sutton(1989a,b,c)使用半经验 Stillinger-Weber 势函数(Stillinger 和 Weber,1985)也对 Si 中的(112)及(310)界面作了模拟。最低能结构与用紧束缚方法得到的相同。在(112)孪晶的例子中,用紧束缚和用 Stillinger-Weber 势函数皆发现五种亚结构。虽然两种方法对一给定结构得到的界面能相差可高达一倍,但界面结构可归属相同能量级别。结论是,在保存四面体配位的情况下,也就是说如果不将势函数应用于太远离对它们进行拟合的那些组态,用半径验势函数可得到良好的定性信息。Σ9[011]倾转界面曾成为某些模拟的课题。Di Vincenzo 及合作者(1986)使用了从头开始计算法及半经验紧束缚方法,其结果表明经常出现的结构含有五重配位和七重配位相互交替的原子环。Narayan 和 Nandedkar(1991)使用 Stillinger-Weber 和 Tersoff 势函数(Stillinger 和 Weber,1985;Tersoff 1988a,b)研究金刚石,硅和锗,在 Σ9、以及 Σ19 和 Σ33 的界面中也发现这些结构,它与$(a/2)\langle 110\rangle\{001\}$位错的核心结构相似。Narayan 和 Nandedkar(1991)也研究了 Σ3 孪晶界,发现它含有六重配位的三维状的环。他们声称 Σ3 及 Σ9 界面的结构与他们用高分辨透射电子显微镜对金刚石的观察一致。在金刚石,硅和锗中得到的结构都很相似。

离子结合的材料

正像 Balluffi 及合作者(1981)所评论的那样,在 1981 年以前,陶瓷的计算机模拟的状况是不能令人满意的。此后有了相当大的进步,首先是模拟整体性质,而后是表面,最近期是界面。

• p. 558 •

Wolf(1987)计算了 NiO 中二个对称倾转界面的能量,(210)及(310),和非对称界面(439)(100),其中界面一侧的(439)平面平行另一侧的(100)。Duffy 和 Tasker(1983)研究了 NiO 中的倾转晶界,并进一步研究负离子的晶界扩散(Duffy 和 Tasker,1986a,b)。他们计算出来的垂直 Σ5 界面的刚体平移远大于用高分辨电子显微镜观察(Merkle,1990)到的值,亦即模拟计算得出的界面超额体积大于用 HREM 观察到的(见 9.8.3.1 节)。这种差别的一个可能解释是,实际上晶界已大规模重构,重构产生的组态是能量最小化方法不能达到的。

Bingham 及合作者(1989)模拟四角氧化锆中的晶界结构及离子导电率。他们使用两个不同的经验性的壳层模型势函数,PⅠ及PⅡ。第一个势函数顾及到了立方及四角晶体的性质,而第二个函数仅适合于立方晶体的性质。这是具有代表性的、多数松弛界面,如(112)/[1 $\bar{1}$0]对称倾转界面,表面结构对使用的势函数是非常敏感的。使用PⅠ及PⅡ得到的结构是显然不同的。

9.4.4 结构单元模型

正像 Bishop 和 Chalmers 所指出的那样(1968,1971),界面的结构单元模型的概念是,任一长周期界面可分解为短周期界面的应变单元。这个概念首先由 Sutton 和 Vitek 以准确的并可检验的方式表达出来,在一系列的文章中他们用原子模拟方法(Sutton 和 Vitek,

1983a,b,c)研究了对称的和非对称的 Al 和 Cu 的倾转晶界。Sutton 和 Vitek 得出结论认为,在一定取向差范围内的所有界面由两种结构单元的混合组成。图 9-11 出示一例。取向差范围以画出标记的两个短周期界面来定义。结构单元则参考这些界面的结构来定义,使得每个在标记内的界面完全由一类结构单元组成。若将标记(用线条勾画的)界面中的一个取为参考结构,当界面朝向另一标记界面倾转时,另一界面的结构单元开始出现。这些少数单元可用二级位错的核心来鉴别。Sutton 和 Vitek(1983a,b,c)也发现流体静态应力场与以位于少数结构单元中心处的二级位错描写的界面相一致。

• p. 569 •

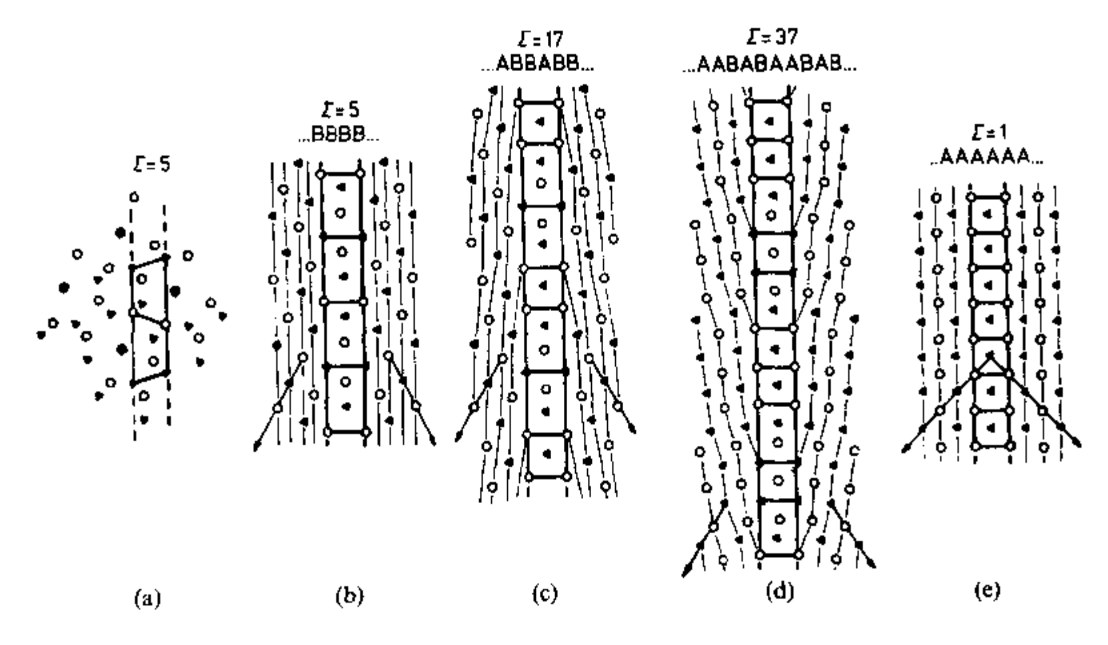


图 9-11 面心立方点阵中三个对称[001]倾转界面的核心结构,用以说明结构单元模型。(a)Σ5 界面的相互穿插点阵的几何构形:(210)面相互平行(虚线)。用实心圆表示 CSL 单包,用三角形和空心圆分别表示两种不等同的原子平面。(b)Σ5 界面的松弛组态,画出四个结构单元,以 B 表示。(c)Σ17 的松弛组态:(530)平面平行。出现两类结构单元,以 A 及 B 表示,成 ABB……重复序列。(d)Σ37 的松弛组态:(750)面平行。结构单元的重复序列现在为 AABAB……(e)完整晶体[Σ1:(110)面平行]全部由 A 表示的结构单元组成

结构单元模型也应用于(Sutton,1982)解释扭转晶界的原子模拟的结果。Bristowe 和 Crocker(1978)在 Ni 与 Cu 中发现 Σ5,Σ3,Σ7 和 Σ25(001)扭转晶界中各自具有的三种亚稳结构。发现 Σ 数值较高的三个界面含有 Σ5 界面的单元及完整晶体的单元。已预见并观察到局部二级螺位错的应力场(Schwartz 及合作者,1985)。

最近的研究着重指出(Sutton,1989a,b,c;Sutton 和 Balluffi,1990)结构单元模型的局限性。得出结论认为,仅对以低指数,即以〈100〉,〈110〉,〈111〉,可能还有〈112〉为旋转轴的纯倾转和纯扭转界面,模型才具有预见力。虽然由原则上讲,模型可应用于以较高指数为旋转轴的界面,但已有结论,那就是实际上是无用的,因为被划出标记的界面的数目很快地增加并且覆盖一个相应愈来愈小的取向范围,最近(Schamsuzzoha 及合作者,1991)用高分辨透射电子显微术研究了一个以[100]为轴,45°扭转加以 17.5°倾转的界面,作者们认为用结构单元模型描述界面的原子结构是有助益的。

• p. 560 •

Paidar(1985,1987,1990)引入了立方晶体界面谱系分类。根据面间距,系统地绘画了一棵取向树,由具有垂直界面最大面间距的界面作为最低水平开始。由此图可预见什么界面应该是特殊标志型的,也就是那些位于树的低层次的界面。对非对称界面而言,他(Paidar,1992)发现那些大面间距,它们可能伴随有饶有兴趣的性质,不一定必须是短周期的。

Sutton 将结构单元模型推广到非有理指数倾转界面(Sutton,1988)。他证明,按照 Rivier(1986)的一些概念,可将这些界面视为垂直倾转轴的一维准晶体,包括标记界面的结构单元的准周期序列(Levine 和 Steinhardt,1986)。此理论使预期在界面中出现的结构单元序列得以组建。像在长周期有限界面中那样,其趋势是保持少数单元间距尽可能宽。

9.5 异相界面结构的模拟

异相界面结构的原子模拟比单相材料的晶界模拟具有较短的历史。以金属来讲,其主要原因是缺少可信赖的不同原子之间相互作用的势函数。另一问题是,若将失配考虑在内,就是在最简单的情况下,模拟异相界面所需的原子数目必须很大。盒子中最少要含有一个等同 O 阵点组成的点阵的二维单胞,这就是联合晶体的一个界面单胞。正常情况下,两晶体的点阵并不恰好匹配,因此要形成一个易于操作的小周期性单胞,晶体中的一个或者二个同时必须发生些应变。为了避免应变的非本质性的影响,应变仅仅是为了计算方便而引入的,无物理学上的重要性,它必须小于百分之一或二。例如,Ag 与 Cu,其室温点阵参数之比为 9∶8。因此,Dregia 及合作者(1989)使用的方法是在 Cu 的一侧量取 9 个点阵平移置建立一个 Cu 的条带,Ag 的一侧取 8 个平移量的带条,二者相连接。通过将仅仅 0.5%的应变分配在两个条带之间致使造成的应变能为极小的方法来完成在棱边完全配匹和周期性的边界条件。另一种变通方法,应变全部由一半晶体容纳,这种情况适用于模拟外延生长,在外延生长中基体不经受应变。

一般来说,需要几千个原子才能满足这个条件。计算机有充分能力来处理这样的容量的问题,只在最近才普遍可行。目前,此领域发展迅速,原子间相互作用力的模型和算法正在完善,具有更大储存量的快速计算机正在开发。

• p. 561 •

9.5.1 原子间相互作用势函数

对金属的模拟研究,使用了一个广义化的各向同性 N-体势函数,可容纳每种原子的不同的嵌入函数 F 和密度函数 Φ(Foiles 及合作者,1986;Vater 和 Chen,1986;Ackland 和 Vitek,1990):

$$E = \sum_i F(\nu_i;\rho_i) + \frac{1}{2}\sum_{i,j} V(\nu_i,\nu_j;R_{ij}) \tag{9-6}$$

$$\rho_i = \sum_j \phi(\nu_g;R_{i,j}) \tag{9-7}$$

这里 ν_i 和 ν_j 分别表示占据坐标 i 和 j 的原子类型。不能将这类势函数的可靠性看成是定量的。一些参数要通过与合金性质,如混合热,进行拟合来确定。然而,应用这些势函数已

获得了广泛的有趣的物理结果。作为对它们使用价值的肯定，我们将引用一个 Ni 原子在 Ag 的(100)表面上偏聚能的计算结果(Foiles 及合作者，1986)。这些计算指出最适当的偏聚位置是第二层，与实验结果一致。与此相反，一个 Ag 原子在 Ni 表面上的计算和实验一致认为 Ag 占据在外表面。

对半导体而言，Tersoff(1989)提出他的早期模型的广义化，早期模型是针对 Si 提出的，是为了说明 Si—Ge 及 Si—C 结合键的，用以说明它们的弹性性质。Ashu 和 Matthai (1989)将 Stillinger-Weber 势函数广义化，用以说明 Si—Ge。得出在$(Si)_n(Ge)_n(001)$超结构中的原子松弛与从头开始的总能量计算相一致(Froyen 及合作者，1988)。

对绝缘体而言，Born 模型和壳层模型原则上既可使用于异相界面也可用于同相界面；应用它们的限制因素是对一足够大的盒子进行计算的成本费用。值得参考的文献有，Tasker 和 Stoneham(1897)，Cotter 及合作者(1988)，Allan 及合作者(1989)，Davies 及合作者(1989)，Kenway 及合作者(1989)。令人惊奇的是，处理金属陶瓷界面的第一个原子模拟使用了基本原理方法，即 FP-LMTO 方法(Methfessel，1988；Methfessel 及合作者，1989)。用此方法曾计算过混合半导体界面(Methfessel 和 Scheffler，1991)。在这些方法中使用的超晶胞是小的，并且原子位置并未完全松弛。在现时只能研究简单界面和有限数目的自由度。

用于金属-半导体和金属-绝缘体界面的原子模拟的简单模型，与用于金属-金属界面者相仿，是开发最少的。Matthai 和 Ashu(1990)使用计算 Ni—Ni 及 Ni—Si 键的各向同性 N—体势函数和一个计算 Si—Si 键的 Tersoff 势函数，设计了一个计算 $NiSi_2$—Si 界面的模型。Finnis(1991)根据镜像力相互作用提出了一个计算金属-陶瓷界面模拟的新方法，但尚未在实际系统中进行检验。

9.5.2 结果

使用嵌入原子模型，许多作者研究了贵金属与镍之间的界面结构。在这里，将此结果作些简单评述。

Dregia 及合作者(1989)模拟了立方面与立方面平行取向的外延生长的 Cu/Ag 界面。研究了倾斜度平行于(001)，(011)，和(111)的共格与半共格界面。系统松弛后看到了原设想的失配位错。看到在(001)面上形成一个正方排列的失配位错的松弛场，它是与失配位错单向分布的 Van der Merwe 模型(Van der Merwe 和 Ball，1975)定性的相一致的。模拟中的失配位错的宽度是 Van der Merve 模型所设想的一倍。下面谈到的深入一步的研究工作也证明连续体理论低估了位错核心扩展的程度。一个重要的结果，那就是大家普遍关注的结构与能量之间的关系：尽管有原子松弛，界面能是被结构分量所控制，即被位错的能量所控制。相应的共格界面的界面能要小一个数量级，有时是负值。

Gao 及合作者(1989 a，b)模拟了 Ag/Ni(001)面上的扭转界面，他们研究了界面能随方位角取向的变化。发现极小能位于 26.56°角，相当 Σ5 到 Σ4 之间的构造，需要 3.3%的应变形成恰当重合。为满足模拟单胞的周期性边界条件，二维恰当重合是必须的。第二个较高些的能量极小值出现在 4.4°。这两个能量上的有利取向已被旋转晶体法实验证实。

· p. 562 ·

另一些类似的计算是在(111)Ag/(001)Ni 扭转界面上及 Ag 与 Ni 的低指数晶面之

间的界面上进行的(Gao 及合作者,1989 a,b)。业已证明,在低指数界面中,那些含有(111)面者具有最低能量,而那些含有(110)者具有最高能量。在一个(111)/(111)界面上的失配位错网,根据 O 点阵的构建方法应该是六角形,现将它分解为三角形网络,Gumbsch 和 Fischmeister(1991)作了详细讨论。仍使用原子间相互作用势函数的嵌入原子模型,研究了在 Ag/Ni(Dregia 及合作者,1986)及 Al/Ca(Dregia 及合作者,1987)界面上的 Au 的偏聚。

Gumbsch 及合作者(1989,1990,1991),Gumbsch(1991),Gumbsch 和 Fischmeister(1991),Wolf 及合作者(1991),介绍了面心立方金属中界面的广泛深入的研究,这些研究证实上述结论。进一步的发展是,用 Monte Carlo 方法研究了 Ag/Ni 各种界面的热稳定性(Gumbsch,1991),得到的结果是,(110)和(100)界面倾向于形成(111)取向的小面。

Matthai 和 Ashu(1990)研究了经受应变的和未经受应变的在 Si(100)基底上的 Ge 的薄层的能量与层数之间的函数关系。发现位错形核的临界厚度小于 12 层,与弹性连续体理论一致(Matthai 和 Ashu,1990)。同一作者们模拟了(111)$NiSi_2$/Si 界面,界面以两种类型出现,以 A 与 B 标记之。他们发现 A 型界面的距离,不会因松弛而偏离其理想数值,而 B 型界面却减少约 0.01nm。他们指出,这与由于 B 的 Schottky 位垒比 A 的位垒低而间接得到的实验值相一致。

对离子晶体材料中的相界面重视不够,这是因为失配及势函数中的不确定性问题特别尖锐。考虑到镜像电荷效应的重要性,它会将带电荷的缺陷吸引到界面上,Tasker 和 Stoneham(1981)研究了不同电介质 NiO 及 BaO 之间的界面。

• p. 563 •

在他们对 Ag/MgO 及 Ti/MgO(001)立方面平行立方面界面的从头开始的计算中,Schönberger 及合作者(1992)将每一相最后一层之间的距离,金属相的第一个层间距和平行界面的相对平移进行松弛。他们发现最低能结构是金属的位置在氧的位置的正上方。Ti—O 键比 Ag—O 键显示更强的共价键,而弱于 TiO_2 体内的共价键。AgO 键的长度和力常数皆相似于 Ag_2O 中者。这表示在界面上的 Ag 是+1 价状态,正像它在 Ag_2O 中一样(亦参见 9.8.4.2 节)。

9.6 X 射线技术对界面结构的实验研究

9.6.1 X 射线衍射

9.6.1.1 引言

最近几年,X 射线衍射作为具有潜在能力的揭示晶界全三维结构的一个实验方法而显露头角(Sass,1980;Sass 和 Bristowe,1980;Budai 和 Sass,1982;Budai 及合作者,1983;Fitzsimmons 和 Sass,1988a,b;Taylor 及合作者,1988;本套丛书的 2A 卷第 8 章)。一个薄界面区域中的原子通常相对于在界面两侧晶体中占据的正常位置发生位移。

这些位移产生额外散射,测量和分析遍及倒易空间充分大的区域的散射,原则上可揭示界面区域的全 3—D 原子结构。在实际操作中,测量的散射区域越大实际越可行。然后,与各种界面结构的原子模型所预期的相应的散射进行比较,找出它们的一致性。不幸的

是，界面散射是相当弱的，并在倒易空间中分布复杂。所以，作出充分地足够的测量来保证可信赖的结构测定确是困难的，对具有许多原子的大晶胞的长周期界面更是如此。

在这一节中，我们首先简短地讨论界面衍射的一般形式，而后进一步列出在测量中出现的特殊的实验困难。而后说明根据实验测量推导出界面结构的战略战术、包括那些只根据测量结果以及那些建筑在测量与计算机模拟结合上的方法。而后讲述一些最近的结果以资例证。最后，简短地提一下未来衍射研究的工作计划。

• p. 564 •

9.6.1.2 界面衍射的一般形式

全部X射线工作都集中在被假定为理想周期性的界面上。制备尽可能接近理想周期性的界面（看下面）并作实验研究。结果与相应的理想周期性的模型的计算结果相比较。全部实验用的试样具有图9-12所示的形状，假定具有2D结构，此结构与界面上重合坐标点阵的理想周期性相当。晶体1与晶体2的厚度大于每个晶体中的界面区域的厚度，此区被定义为有显著原子位移的区域。此试样可看成是由图9-12表示的单胞所组成的2D"晶体"，$\boldsymbol{a}_1$ 和 $\boldsymbol{a}_1$ 为界面的2D基矢，$\boldsymbol{t}$ 为垂直表面的矢量，其大小等于试样的总厚度。衍射强度应该落在倒易空间的点阵上，即**界面衍射点阵**(BDL)(Taylor及合作者，1988；Majid及合作者，1989；Brokman和Balluffi，1983)，如图9-13所示，此界面衍射点阵由一组线段组成，它们的走向垂直界面，投影到界面上的图像相当于由 $\boldsymbol{a}_1$ 及 $\boldsymbol{a}_2$ 定义的2D界面点阵的倒易点阵。BDL的单位矢量以 $\boldsymbol{a}_1^*$，$\boldsymbol{a}_2^*$ 及 $\boldsymbol{k}$ 表示。矢量 $\boldsymbol{k}$ 平行于 $\boldsymbol{t}$，为了方便，选择平行于界面摆放的晶体1及晶体2的倒易点阵平面间距较小者作为 $\boldsymbol{k}$ 的大小。此空间中的任一矢量可表示为 $\boldsymbol{g}=H\boldsymbol{a}_1^*+K\boldsymbol{a}_2^*+L\boldsymbol{k}$。

来自完整晶体1和2的全部反射落在BDL的构成素元(即点，线，面；此处为棱线上)的子集上。由界面区位移原子产生的附加散射强度一般以条带的形状落在BDL的构成素元上(图9-13)，相当于倒易棒(即倒易点阵棒)，由于界面区具有较小的厚度，所以倒易棒沿着L伸长。根据Brokman和Balluffi(1983)提出的模型可理解此行为，他们指出，用静态正弦位移波的

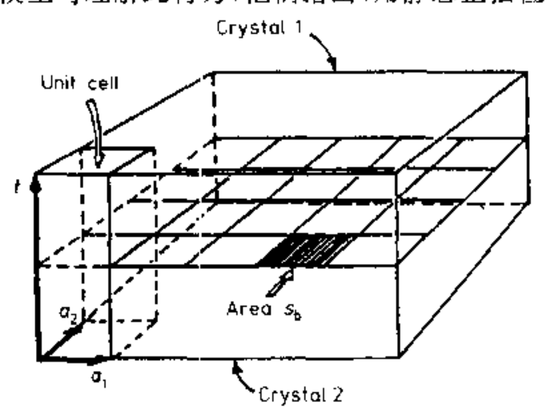


图9-12 层状的双晶体，它的中间平面含有一个晶粒界。标出了双晶体的单胞。S_b 面积相当于界面中2-D晶胞的面积

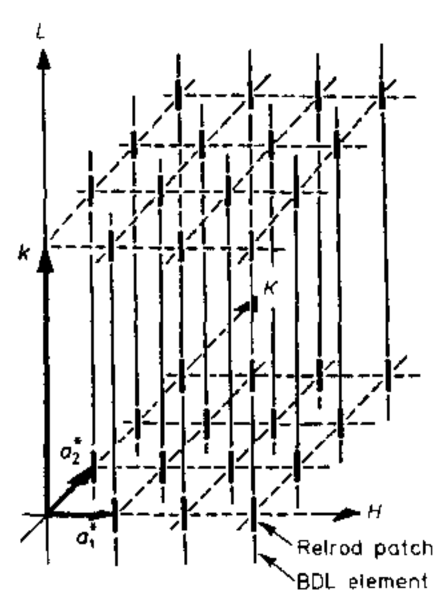


图9-13 界面衍射点阵(BDL)

傅里叶叠加可表示界面位移场。围绕着 BDL 素元上的每个点阵反射。每一支波产生一套卫星反射。在每一 BDL 素元上的倒易棒的长度大约等于在 L 方向界面位移场的厚度的倒数。

• p. 565 •

9.6.1.3 测量界面衍射的实验困难

微弱散射及低信号噪音比。一个主要的实验问题是界面散射相当的微弱，以及由此导致的低信号-噪音比而引起的问题。例如，Au 的一个 Σ5[001]扭转界面，较弱的衍射光束的强度仅相当于 Au 的单原子层的衍射强度的 1/25(Majid 及合作者，1989)或更弱些！正像通常情况一样，本底有多种来源，包括：Compton 散射，空气及其它障碍物体产生的散射，热漫散射，等等。热漫散射特别烦人，因为它易于在点阵衍射峰值的地方出现峰值(Warren，1969)，这些点阵峰靠近许多重要界面峰值出现的区域。

通过使用高强度 X 射线源，如同步加速器(Fitzsimmons 和 Sass，1988a、b)和旋转阳极等设备，以及使用尽可能最薄的试样而减弱本底，以及其它方法而获得较好的计数统计，可协助改进这种状况。

像图 9-12 所示的那种几何形状的薄双晶体试样，通常是将晶体几何事先已测定蒸发外延生长的单晶薄膜，面对面地焊接制备而成(Sass，1980；Sass 和 Bristowe，1980；Budai 和 Sass，1982；Fitzaimmons 和 Sass，1988a，b；Taylor 及合作者，1988；Majid 及合作者，1989)。将试样(总厚度为 60－150nm)按放在高分子薄膜上，薄膜厚度也尽可能最小。这样的几何布局具有的优点是，可得到较大的界面体积对试样体积的比值，因为蒸发薄膜的厚度非常小。采用真空射束来降低空气散射。用试样冷冻装置冷却使每个晶体产生的热漫散射进一步降低，但此技术尚未被采用。

高质量双晶试样的制备。制备充分薄而同时又充分完整及平整而能产生近乎理想衍射效果的双晶试样遭遇到很大困难。Fitzsimmons 和 Sass(1988a，b)，Tayler 及合作者(1988)以及 Majid 及合作者(1989)讲述了制备试样的详细步骤。

BDL 上允许与禁止点阵反射的出现。正像已经指出的，由晶体 1 及 2 产生的全部反射都落在 BDL 上。一般来说，由于不可能干干净净地将 BDL 点阵素元上的界面反射出点阵反射中分离出来(Fitzsimmons 和 Sass，1988a)，所以落在这些素元上的界面反射不能被测量。

• p. 566 •

在 BDL 上的正常禁止点阵反射也出现了问题。如果图 9-12 中的晶体 1 与 2 含有非整数单胞，额外衍射强度会出现在与正常体内衍射无关的 BDL 的位置(Cherns，1974)。此额外散射是相当弱的，但它经常落在 BDL 上，并且在很多情况下它的强度与界面产生的强度相当。所以，必须将它看成是晶界散射测量中的不希望有的麻烦。作为一例，设想在图 9-14a 中画出的一个平行{310}面上的〈001〉对称倾转界面，以及与 L＝O 相应的此界面的 BDL 平面示于图 9-14b 中。在双晶体的晶体 1 中画出的超大型晶胞 ABCD，由 10 个{310}平面组成，包含 5 个完整的单胞。此单胞或此单胞的任一整倍数的结构因子，除正常面心立方点阵反射位置外，在倒易空间的任何地方皆为零，如图 9-14b 所示。若有额外的{310}平面层出现，它们是 ABCD 型超大晶胞整数之外的，易于证明在图 9-14b 中的 BDL

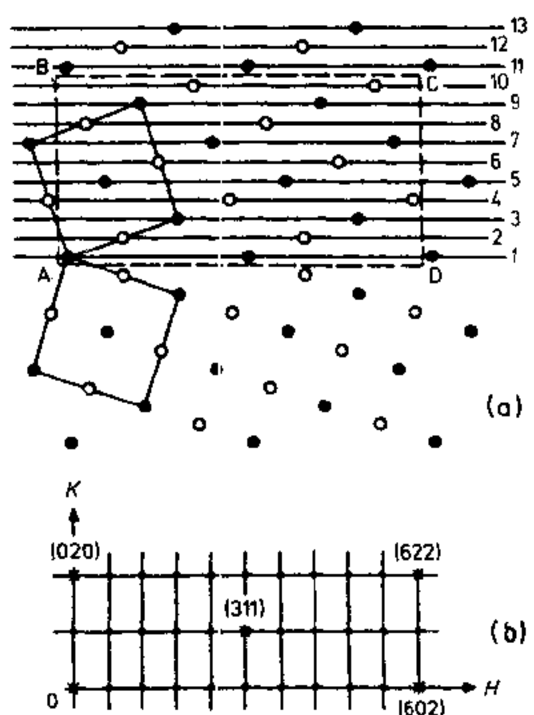


图 9-14 (a)面心立方结构中平行于{310}面的Σ5[001]对称倾转界面。沿倾转轴观看的侧视图:不同符号表示 ABAB……堆垛序列。(b)在(a)图中的倾转界面的 BDL 的 L=O 平面的一部分:* 表示面心立方点阵反射

的素元上会出现剩余强度。例如,若出现一个额外的{310}平面,出现的剩余强度是由一个单一的{310}面引起的。由于界面的点阵周期与{310}平面的点阵周期一样,此强度将落在 BDL 全部点阵素元上。在图 9-14 表示的例子中,界面中的晶体点阵周期与界面点阵周期相同。幸运的是,并非总是如此。

在构成真实试样的每一晶体中将会出现刚刚讲过的额外原子层导致的"禁止"反射是不可避免的。例如,由于在制造试样的(001)薄膜上有额外的(002)原子层,我们实验室测量了试样中的禁止点阵位置。鉴于这些结果,必须避免在正常禁止点阵反射的位置上测量 BDL 的界面衍射。所以,此现象对可测量的界面衍射的数目起到了限制作用。

· p. 567 ·

界面两侧晶体在 BDL 上产生的双重衍射。因为晶体 1 和 2 位于 CSL 取向差上,一种特殊的危险性存在着,那就是会发生来自晶体 1 与 2 的双重衍射,它们会出现在 BDL 上的某处,那里界面衍射正在进行测量。因为这双重衍射束的强度通常至少与界面反射的强度相当,因此就会造成测量误差。这种情况示于图 9-15 中。原入射束 I_1,首先射在晶体 1 上,以矢量 $\boldsymbol{k}_1$ 衍射。此衍射束入射在晶体 2 上,以 I_2 表示,以矢量 $\boldsymbol{k}_2$ 衍射,衍射后的方向 D_2 与由晶界来的另一衍射束 D_b 方向相同。则其必要条件是 $\boldsymbol{k}_b=\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{k}_2$,$\boldsymbol{k}_1$ 与 $\boldsymbol{k}_2$ 分别是晶体 1 和 2 的倒易点阵的矢量,$\boldsymbol{k}_b$ 为落在 BDL 上的矢量。不幸的是,只要晶体 1 中的衍射束在晶体 2 中激发一支光束,这个条件就自动满足。众所周知,所有可能矢量和($\pm\boldsymbol{k}_1\pm\boldsymbol{k}_2$)的总体定义一个 3D 点阵,将此点阵可描述为由晶体 1 及 2 的倒易点阵形成的 DSC 点阵(Smith 和 Pond,1976)。此 DSC 点阵,可看成是双晶体的**双重衍射点阵**(DDL),已被 Grimmer(1974)证明恰好是晶体 1 和 2 在实空间形成的 CSL 的倒易点阵。所以,我们得到一个重要结果,当双晶体位于双重衍射的取向时,双重衍射束自动地位于晶粒界的一个可能的衍射方向上。图 9-15 中给出的特殊双重衍射条

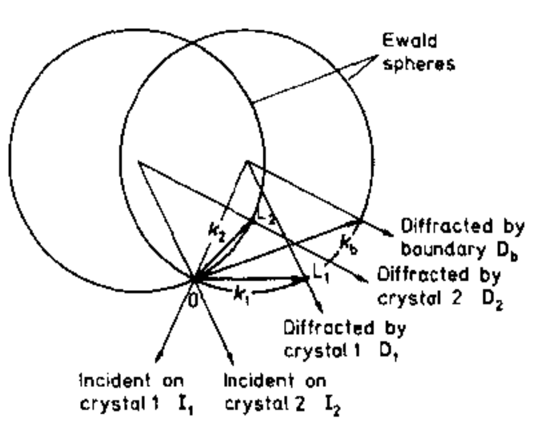


图 9-15 此图表明由晶体 1 及 2 形成的界面的 BDL 上发生双重衍射的条件。L_1 和 L_2 分别为晶体 1 和 2 的倒易阵点。$\boldsymbol{k}_1$ 和 $\boldsymbol{k}_2$ 为相应的倒易点阵矢量。$\boldsymbol{k}_b$ 为界面的一个倒易点阵矢量。正文中给出更进一步的详细说明

件并不是经常满足的。当它出现时，围绕 $\boldsymbol{k}_b$ 旋转双晶体，直到 $\boldsymbol{k}_1$ 和 $\boldsymbol{k}_2$ 不再被激发时便很容易地被破坏了，此时便可在无双重衍射的条件下来测量与 $\boldsymbol{k}_b$ 相应的界面反射。

9.6.1.4 确定界面结构的策略

确定界面结构的一般方法包括下列三个主要步骤：(i)用衍射测量术测量适当的积分强度；(ii)根据积分强度确定界面的结构因子，$F_b(H,K,L)$；(iii)将 $F_b(H,K,L)$ 的测量值与根据各种界面原子模型得到的计算值进行比较，找出它们的一致性。

相对和绝对结构因子的测量。Filzsimmons 和 Sass(1989a,b)介绍了根据积分强度的测量得到 $F_b(H,K,L)$ 的相对值的方法，而 Taylor 及合作者(1988)介绍了测定绝对值的方法。前一个方法，为了得到积分强度，用四圆衍射仪对界面反射进行适当的全扫描。对实验设备的分辨函数进行测量(或估算，若有必要)，$|F_b(H,K,L)|^2$ 的数值通过将卷积分解而得到。测得的 $|F_b(H,K,L)|^2$ 的值为相对值，通常以较强的界面反射值为基准进行归一化。

· p. 568 ·

Taylor 及合作者(1988)阐述的方法中，为得到积分强度，也对界面反射进行全扫描。然而，扫描以较低分辨率的方式进行，这样就消除了测定分辨函数和使用卷积分解的必要。除此之外，还要测量在倒易空间靠近界面反射的点阵反射的积分强度。取界面反射积分强度与附近的点阵反射积分强度的比值后，公共的未知因子消除掉了，得到了 $|F_b(H,K,L)|^2$ 的表达式，其中含有的量成为已知的，或为可测的，或是可计算的，其计算精度是可接受的。这种方法的优点是可求得绝对结构因子。另一方面，当人们希望知道在倒易空间中强度分布的细节时，此方法的较低分辨率是无优点的，至少就现在的形式而言。然而，通过引入较高分辨率方法，包括使用分辨率函数和卷积展开等方法，可将它改进(以牺牲上述的一些优点为代价)。

仅用结构因子测量来确定结构。仅由一系列 $|F_b(H,K,L)|^2$ 测量而导出界面原子结构的第一步是找出界面衍射对称要素和可能存在的选择规律。若能找到一些规律，则可识别原子结构中的相应的对称要素。

第二步是查找具有一套 $|F_b(H,K,L)|^2$ 数值的结构，它与实测数值最佳吻合。由原则上讲，用此方法找出正确的结构应该是可能的。只要有足够数量的 $|F_b(H,K,L)|^2$ 测量值，以及对足够数量的模型进行了检验。然而实际情况是，由于取得大量可信赖测量值的困难(前面已经讨论过)，以及必须要检验的大量模型，此方法遇到很多问题。Balluffi 及合作者(1989)就此问题已对面心立方结构的 $\Sigma5(001)$ 扭转界面作了全面清晰的论述。

在此结构中，全部显著原子位移发生在晶体 1 和 2 的面对界面的前两个平面上。如果界面处于 CSL 平移状态，则使用四个独立参量即可完全表征界面结构，这四个参量是在第一和第二平面中单个原子的 x 及 y 方向的位移(Fitzsimmons 及合作者，1988a)。Balluffi 及合作者(1989)提出下列步骤：(1)计算一套已知界面结构的 N 个准确的结构因子；(2)为了模拟一套 N 个"测量"的结构因子，给这些结构因子赋予某指定极限以下的随机误差；(3)算遍全部可能的四个位移参量的组合来寻找界面结构，它能与一套 N 个"测量"结构因子形成最紧密的拟合，这是由获得一**极小可信赖因子** R 而确定的(Budai 及合作者，1983)，这里 R 的定义与晶体结构测定中的定义完全一样(Schwatz 与 Cohen，1977)。

$$R=\sqrt{\frac{\sum_j W_j(|F_j^{ob}|-|F_j^{cal}|)^2}{\sum_j W_j(F_j^{ob})^2}} \tag{9-8}$$

这里 F_j^{ob} 和 F_j^{cal} 分别为测得的和计算的第 j 个反射的结构因子，W_j 为权重因子（$0\leqslant w_j\leqslant 1$）；以及（4）计算已知真实结构因子与 N 个“测量”结构因子之间的拟合度（仍用 R 因子表示）。此方法既使用相对结构因子（对某一强反射规一化）又使用了绝对结构因子。在寻求具有极小 R 因子的结构时，原子在一个精细的 2D 网格上动来动去，此网格的间距为界面上极大原子位移尺寸的 1/11。

• p. 569 •

图 9-16 出示了一组结果的例子，在此图中给出了在给定条件下“最佳拟合”结构的 R 因子及真实结构的 R 因子与 N 的关系。立刻可看出，当 N 小时，可找到真实结构以外的其它结构，它们具有比真实结构较小的 R 因子。因此，不幸的是这些结构会被认为是在这些条件下最可能的结构。然而，当 N 增大时，具有最小 R 因子的结构也有成为真实结构的倾向。所以，当 N 变得足够大时，真实结构往往倾向于与最小 R 因子的结构合并为一，因此则能被正确地识别。具有相当重要性的是这样的结果，当有绝对结构因子可供使用而不是相对值，只需少量实测的结构因子便可一清二楚的解决真实结构。应该指出，探求最可能结构的统计学方面的问题已在浩瀚的晶体学文献中的许多地方有所论述，例如见 Ibers 和 Hamilton（1974）。

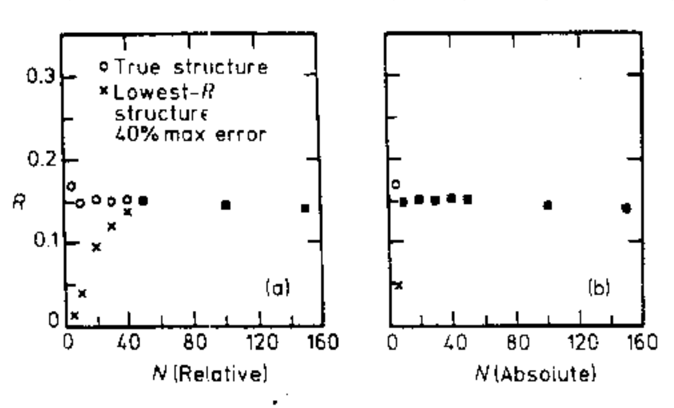


图 9-16 R 因子与为了计算界面结构而进行的“测量”结构因子数目 N 之间的关系及具有最小 R 因子的结构。“测量”结构因子中的最大误差为 40%；(a)使用相对结构因子的结果，(b)使用绝对结构因子的结果(Balluffi 及合作者，1989)。黑点意味着重合

• p. 570 •

9.6.1.5 当前的一些结果

直至目前，所有定量研究的主要工作集中在金的[001]扭转界面的结构的研究上。对 Σ5（扭转角 $\theta=36.9°$）界面（Fitzsimmons 和 Sass，1988a，b）测量了 19 个在 BDL 的 $L=0$ 平面上的相对结构因子，并证明此界面具有“CSL 平移状态”特征的对称要素（Bristowe 和 Crocker，1978）。而后他们假定已讲的 4 平面/4 参量模型（Budai 和 Sass，1982），并且，通过系统地改变这 4 个参数，发现一个 2D 投影结构，它与 19 个实测结构因子形成最佳拟合。Fitzsimmons 和 Sass（1988b）对 Σ13（$\theta=22.6°$）界面测量 $3L=0$ 平面内 50 个反射的相对结构因子，也沿着 3DL 上的九个不同倒易棒进行了 390 个“倒易棒外形”测量。Fitzsimmons 和 Sass（1988b）又假定 4 层界面模型，在此情况下，具有 24 个独立的 x，y，z 坐标，这 24 个独立坐标对描写无对称关系的 8 个原子的位置是必需的。系统地改变这 24 个参量可获得

此界面的最佳拟合 3D 结构。

更近期一些，Majid 及合作者(1989)对金的一系列[001]扭转界面，包括 Σ113(θ=7.6°)，Σ25(θ=16.3°)，Σ13(θ=22.6°)，Σ17(θ=28.1°)，及 Σ5(θ=36.9°)等界面，进行了有系统的系列的绝对结构因子的测量。测量主要包括 $L=0$ 平面及少数 n 个 $L=1$ 及 4 的平面并平行倒易棒的绝对结构因子。对每个界面测得的(H,K,0)绝对结构因子的数目如下：33(Σ113)；8(Σ25)；4(Σ13)；4(Σ17)和 14(Σ5)。为了测量绝对结构，须要有晶界面积和产生衍射的界面质量(就缺陷而言)的精确知识。为鉴别具备所需质量的试样，应用了一个很谨慎的方法(Majid 及合作者，1989)。

Majid 及合作者(1989)应用已在 9.4.1 节 9.4.2 节中讲述过的分子静力学及嵌入原子模型(Daw 及 Baskes，1984)用计算机模拟计算了上述系列界面的结构。为取得一致性，对照实测衍射数据，对这些结构进行检验。将研究得到的结果总结如下：

(i)对全系列界面而言，计算结构的绝对结构因子与实测绝对结构因子之间良好一致(用 R 因子分析确定的)。

(ii)人们发现 Σ5 界面的设想结构的 4 平面/4 参数模型与应用嵌入原子模型用计算机模拟计算得到的相应结构良好一致，前者与对此界面测得的 14 个绝对结构因子形成最佳拟合(由 R 因子分析得到的)。

(iii)Majid 及合作者(1989)发现由 Fitzsimmons 和 Sass(1988b)得到 Σ13 界面的结构、与 Majid 及合作者使用嵌入原子模型计算的结构，以及后二作者测得的绝对结构因子之间良好的一致，参看 9.4.3 节有关面心立方金属。

(iv)相同作者们发现 Fitzsimmons 和 Sass(1988a)对 Σ5 界面得到的投影结构所具有的绝对结构因子(和原子位移)比 Majid 等(1989)的实测绝对结构因子大很多。他们的一部分结果载于图 9-17 和图 9-18 中(详细见图说明)。因此，得出结论认为 Fitzsimmons 和 Sass(1988a)很到的结构是不正确的。

(v)Majid 及合作者(1989)发现此系列界面的结构随 θ 增加形成有系统的变化。位移主要由围绕界面中 O 素元(O 点阵的对称要素)的旋转组成(Brokman 和 Balluffi，1983)，并且它们的数值随 θ 的增加而单调地减少。

Majid 等人的发现代表可信赖的定量 X 射线散射实验，用 X 射线衍射测定的界面结构与应用物理模型计算得到的界面结构取得了良好的一致性。尽管 R 因子是低值的(0.16)，Fitzsimmons 和 Sass(1988a,b)的结构模型失败的原因是使用了相对结构因子，即其模型是建立在错误绝对强度的基础上。Majid 等人

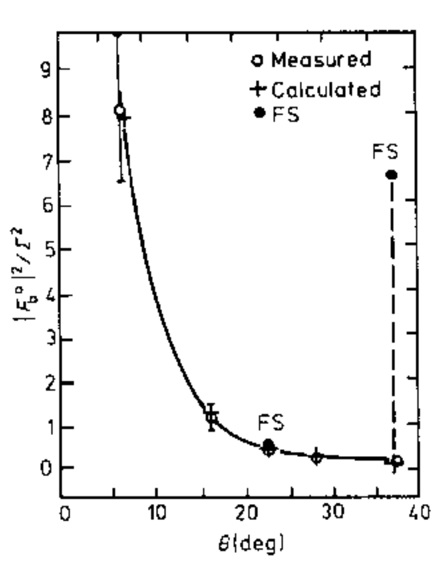


图 9-17 由 Majid 及合作者(1989)研究的 Au 的一系列[001]扭转界面的实测的和计算的(嵌入原子模型)物理量 $|F_B^0|^2/\Sigma^2$ 的数值(界面单位面积散射能力的度量)作为扭转角 θ 的函数的曲线图。用 Fitzsimmons 和 Sass(1988a)的模型对 Σ13(θ=22.6°)和 Σ5(θ=36.9°)界面得到的数值(FS)也示于图中。全部数值来自在 H 轴上位于与$[200]_1$ 及$[200]_2$ 在倒易空间中的点阵反射等距的晶界反射。可看到 Fitzsimmons 和 Sass(1988a，b)对 Σ5(θ=36.9°)界面得到的结果反常地大

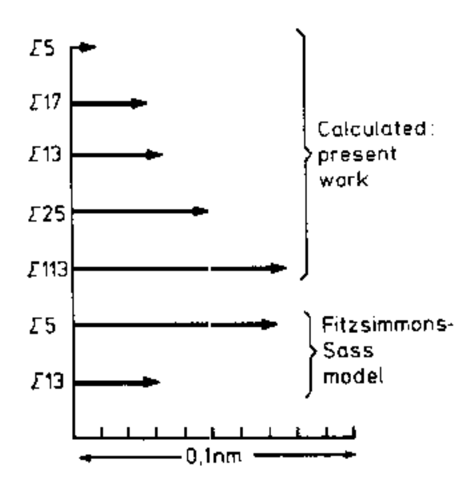


图 9-18　投射在 Au 的[001]扭转界面的(001)晶界平面上的最大位移矢量的数值(Majid 等(1989)根据嵌入原子模型用静力学计算方法计算),以及 Fitzsimons 和 Sass(1988a,b)模型的数值。Fitzsimmons 和 Sass 对 Σ5 的结果再一次显示反常的大

(1989)甚至使用了小量的绝对结构因子,却得出了完全不同的并正确的模型。

• p. 571 •

正像已指出的,测量大量的结构因子将是一件困难的实验工作。通过制造更完善,更平整的双晶体试样而形成更锋锐反射,以及通过降低本底噪音而有希望获得进步。目前,一个先进的超高真空双晶体粘合机已出现在斯图加特的马克斯-普朗克金属研究所(Fischmeister 及合作者,1988)。用此设备,在受控条件下可将具有优良特性的超洁表面的高纯薄膜粘合起来。使用波长为≈0.07nm 的同步加速器辐射可将目前应用的 Ewald 球的半径增大约一倍,就可能测量附加反射。这些研究正在进行中。

9.6.2　用掠入射 X 射线散射测定结构

9.6.2.1　技术

一个有前途的 X 射线研究界面的新技术最近变得重要起来。这就是在掠入射条件下的 X 射线散射,**掠入射 X 射线散射**,GIXS(Marra 及合作者,1979;Eisenberger 和 Marra,1981)。在此方法中,高强度的掠入射 X 射线束不仅被整体材料反射,并且也被浅埋在表面下的界面反射,参见此套丛书第二卷 A 第八章中的图 8-32。继近期出版的 1979 年 Al－GaAs 界面结构松弛第一次 GIXS 实验(Marra 及合作者,1979)之后,紧跟着在 1981 年完成了单层界面灵敏性的演示实验(Eisenberger 和 Marra,1981)。此方法在一些研究中已显示了潜力,其细节在本丛书 2A 卷第八章中有论述。近来,应用此方法研究 Nb－Al_2O_3 界面的原子结构,对完全相似的薄膜用 HREM 也作了研究(Lee 及合作者,1991;Liang 及合作者,1992)。下面将介绍 Al_2O_3 与外延生长 Nb 的覆盖层之间的异相界面的 GIXS。

• p. 572 •

9.6.2.2　实验研究

Nb 与 Al_2O_3(蓝宝石)之间的埋藏界面的研究在 Z 轴表面散射计仪上进行(Fuoos 及合作者,1990)。用弯曲圆柱反光镜将电子贮存环发生的 X 射线聚焦并以 Ge(111)双重晶体单色器将其单色化。使用一对狭缝作为衍射光束的分光仪,在倒易点阵中的与表面平行方向的分辨率约为 $0.0005nm^{-1}$。

用分子束外延生长法(MBE)将 Nb 薄膜生长在蓝宝石的基底上(Du 和 Flynn,1990)。在不同掠入射角度下既测量与表面平行(即位于平面中)的又测量垂直表面方向的 X 射线。在此研究中使用了 0.1129nm 的 X 射线,对该波长 Nb 的 X 射线临界角为 0.294°。由测量 X 射线的反射率确定 Nb 薄膜的厚度约为 12nm(Liang,1992)。蓝宝石基底晶体镶嵌块为 0.006°。尽管错切了≈1.4°,Nb 薄膜仍是平面的。通过变化 X 射线入射角,薄膜沿深度的结构用 GIXS 来探测。

9.6.2.3 实验结果

在蓝宝石基底的(0001)表面上生长的厚度为12nm的Nb(111)薄膜，其平行平面的取向是$[1\bar{1}0]_{Nb}//[\bar{2}110]_s$，具有六重对称性。研究用的基底的错切角度和薄膜的点阵失配度载于表9-1中。根据实测的点阵常数，发现Nb点阵在平行表面的方向膨胀了约≈0.4%，在表面法向收缩约≈1.6%。

表9-1 有关蓝宝石(0001)基底上的Nb(111)薄膜的晶体学测量的总结

实验测定的$\varepsilon_{\parallel}$和$\varepsilon_{\perp}$分别表示平行表面方向与表面法线方向的应变

平行晶面取向	切割差错	失配度		应变	
		计算	实验	$\varepsilon_{\parallel}$	$\varepsilon_{\perp}$
$[\bar{1}10]/[11\bar{2}0]$	1.5°	−1.8%	−0.6%	0.4%	−1.6%
$[1\bar{1}2]/[1\bar{1}00]$	0.0°	−1.8%	−0.7%		

图9-19表示入射角由0.15°变到0.6°靠近Nb($\bar{2}$20)峰值平行界面的径向扫描。在此图中有三个特征特别值得注意：(i)一个非常锋锐的蓝宝石(42$\bar{2}$0)峰A，它受仪器分辨率的限制，(ii)一个宽的Nb($\bar{2}$20)峰，峰的位置偏离了由Nb体内产生的峰(标以C)，并且谱线的形状随X射线入射角而变化，(iii)一个清晰的卫星衍射峰D，当入射角增加时它出现在较小的Q值的位置上(Lee及合作者，1991)。

应指出，在图9-19中在0.15°入射角处出现的Nb($\bar{2}$20)衍射谱线的形状具有简单高斯曲线形状(相干长度≈20nm)，其峰位偏离Nb体内点阵的衍射峰位(标以C)，移向共格点阵配匹位置。在此入射角的条件下，X射线只能射穿表面以下几个nm。这个发现表明厚度为12nm的Nb薄膜表面仍存在着基底引发的应变。HREM的研究支持这个结果(Mayer及合作者，1992)。当入射角增加时(即X射线向表面更深的层次射入)，Nb峰变成非对称性的。看到的谱线形状表明一个新的衍射峰(标以B)出现在靠近蓝宝石体内峰(标以A)的位置。此新的结构特点被认为与界面有关。

• p. 573 •

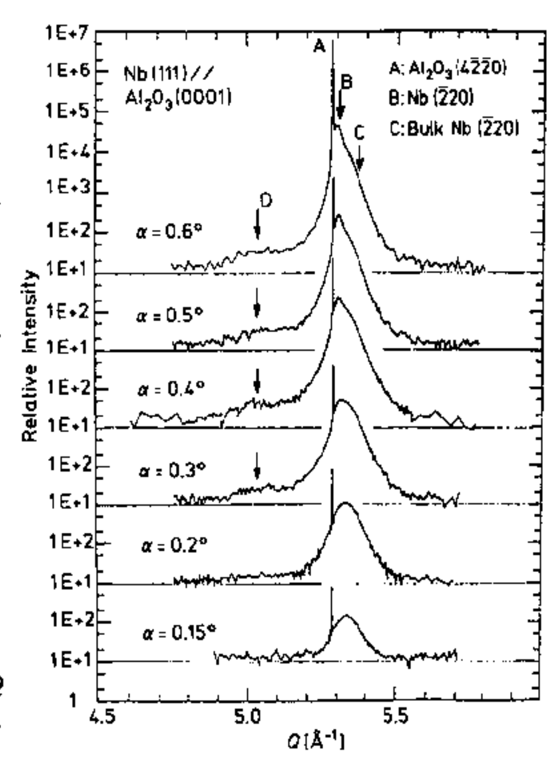


图9-19 随着X射线入射角由0.15°变到0.6°围绕Nb($\bar{2}$20)衍射峰的平行界面的径向扫描。$Q=2\sin\Theta/\lambda$。对B、C、D峰位的解释，参见正文

当入射角增加时，人们注意到在低Q值一侧的卫星峰(D)只能在掠入射角高于0.3°时才能看到，表明此卫星衍射来源于界面。我们提出这样的意见，卫星衍射峰来自界面上按一定规律间隔排列的位错。根据观测到的卫星衍射峰D与主布拉格峰B

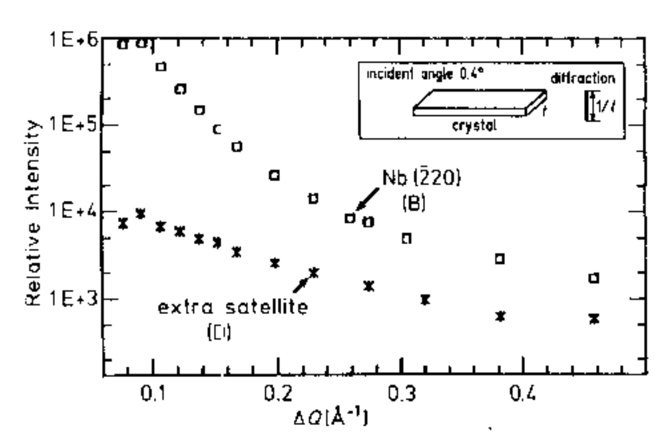


图 9-20 Nb($\bar{2}$20)主峰与其卫星衍射峰的棒状衍射强度分布的比较;X射线入射角固定在0.4°。使用了图9-19实验中同一个试样

之间的距离,估计位错之间的距离约为6nm。沿着平行面[$\bar{1}$11]$_{Nb}$//[2$\overline{11}$0]$_{蓝}$方向扫描,在(112)$_{Nb}$//(0$\bar{1}$10)$_{蓝}$试样上看到了相似的结果。

此外,垂直试样表面测量了图9-19中B和D两衍射峰的强度分布,见图9-20。在固定入射角$\alpha=0.4°$(见图9-19)的条件下进行扫描。卫星衍射峰D的棒状强度分布比Nb主峰B的棒状强度分布显得平坦一些。这表明与卫星衍射有关的界面层的厚度小于与Nb峰相关的厚度。已知一个理想的二维结构应具有一恒定的棒状衍射强度分布。当ΔQ增加时观测到卫星衍射强度下降,表明此结构有一定厚度,有可能就位于界面上。

• p. 574 •

有兴趣的看到,X射线反射率测量(图9-21)揭示一个调辐条纹图像。假定一个三层模型便可得到一个合理的数据拟合。此模型是,在表面顶层有一氧化物层,一正常的Nb层和一个Nb与蓝宝石之间的界面(图9-21中的插图)。按照Tidswell及合作者(1990)的方法对反射率数据进行拟合。在一合理的厚度范围之内(<1nm),数据拟合对氧化物层较不敏感。由此分析,得出最令人振奋的结果是,存在一个厚度为1/3 Nb薄膜厚度的界面层并存在一个介于Nb电子密度($2.16\times10^{24}e/cm^3$)和蓝宝石电子密度($1.17\times10^{24}e/cm^2$)之间的电子密度($1.66\times10^{24}e/cm^2$)。此界面层可能是一个具有高位错密度的Nb层。

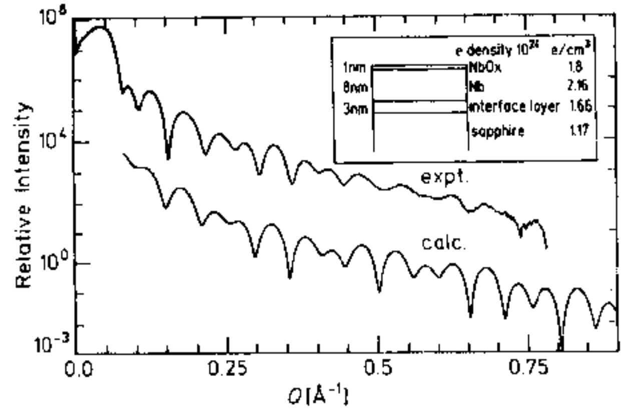


图 9-21 实测的和计算的X射线反射率曲线(见正文)。测量用的X射线的入射角为0.1°,它小于全反射角。$Q=\sin\alpha/\lambda$

GIXS研究对界面结构提供详细的结果,然而,需要很大的试样面积(代表性的面积为0.2cm×1cm),界面埋藏在此表面之下。GIXS研究是遍及此面积的平均结果,要求薄膜特别的均匀。这种薄膜只能由半导体外延生长薄膜或在半导体或陶瓷这样的刚性基底上生长金属而获得。

• p. 575 •

9.7 高分辨电子显微术对界面结构的实验研究

9.7.1 引言

高分辨电子显微镜(HREM)的点到点分辨率(其定义见此套丛书2A卷第一章),使用加速电压为400kV的仪器,可优于0.17nm。仪器的下一代将此分辨率极限推进到≈0.1nm。能得到高质量的实验成像。然而由于旋转对称磁透镜产生的像差,HREM显微图像的解释不能建筑在直观的基础上。所以,必须将它们与模拟图像进行比较来分析这些显微图像。这种分析方法已有了相当大的进展(Spence,1988;Busek及合作者,1988;O'Keefe,1985)。方法与程序都有了发展(O'Keefe,1985;Stadelmann,1987),使得模拟任一给定原子排列的HREM图像成为可能。最近的发展使我们能使用HREM作为一个重要方法来解决材料科学中的问题。不同点阵缺陷的原子结构,如相界面、晶粒界和位错,都能用HREM来测定(参看此丛书2A卷第1章)。

在近10年中,使用HREM已取得了有关点阵缺陷结构的非常重要的信息,特别是有关半导体中晶界的信息(此套丛书第4卷第7章)。新一代的仪器也可以鉴定陶瓷及金属中的缺陷。此文总结这些可能性。界面的HREM观察将在第9.8节中报道。透射电子显微术(TEM)的各种方法的更广泛的应用在此丛书2A卷第一章中描述。

9.7.2 关于畸变材料的直接点阵成像的评述

图9-22a表示一个通过TEM物镜的几何光路。由物体下方(物的左侧)来的光束既沿着入射束的方向前进。又沿着衍射束的方向前进。全部被物镜聚焦在后焦平面上形成

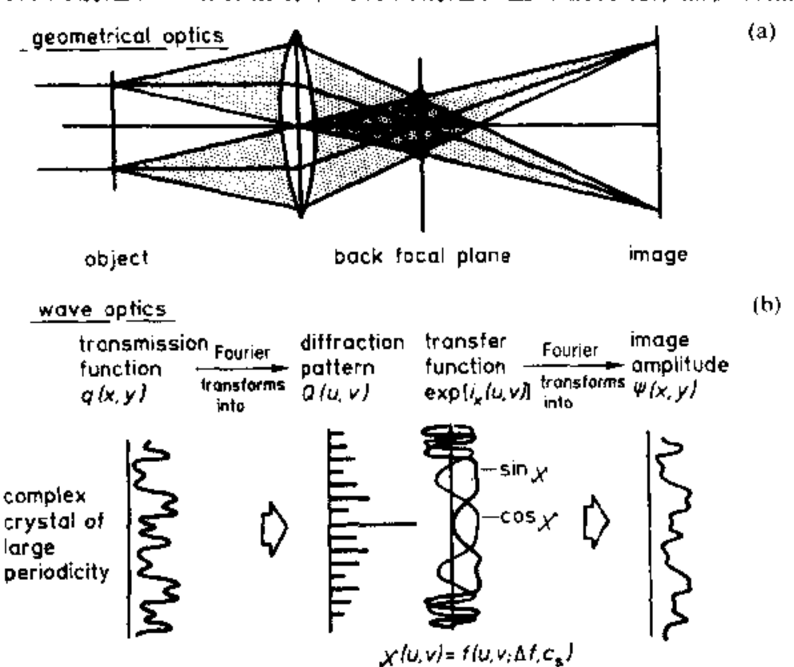


图9-22 透射电子显微镜的物镜成像。(a)几何光路图解(b)波动光学描述(参看正文中的解释)

衍射图像。在像平面，通过透射光束和衍射光束的干涉而生成物体的像。图 9-22b 用波动光学说明对成像作出贡献的物理过程。由薄膜下方发出一个能用透射函数 $q(x,y)$ 描写的光波场，x，y 为物体的坐标。就一无畸变点阵来讲，$q(x,y)$ 代表一简单的振幅与强度的周期性分布。一个具有大点阵周期的复杂点阵（例如一个周期结构的晶界）的透射函数是很复杂的，并且晶体的畸变区域的 $q(x,y)$ 为一非周期函数。

透射函数 $q(x,y)$ 的傅氏变换 $Q(u,v)$ 给出衍射图像中的强度分布，这里 u，v 是在衍射平面（倒易空间）中的坐标。因为使用旋转对称电磁透镜，球面像差是不能避免的（Spence，1988；Busek 及合作者，1988），由一物体发出的光束在某一角度（图 9-22a）发生一个相对于直进光束的相位移。以一个小的散焦距离 Δf 成像也导致一个相移。这依赖于散焦距离 Δf 的符号和大小，散焦距离 Δf 定义为薄膜下表面与像平面之间的距离。透镜误差及散焦对衍射图像振幅 $Q(u,v)$ 的影响以衬度透射函数（CTF）来描述（参见此丛书 2A 卷第 1 章；Spence，1988）。

• p. 576 •

衍射图像中的振幅分布的第二个傅氏变换乘以衬度传递函数便形成像（图 9-22）。像平面中的振幅 $\Psi(x,y)$ 不同于物平面中的波动场（透射函数 $q(x,y)$）。如果出现大角散射，像会发生严重变化，因为随散射角度的增加球面像差的影响强烈增加。如果衍射图像中的分量与 CTF 的摆动部分（u，v 的大数值）重合，此变化是最严重的。然而，如果波向量位于第一个 CTF 的宽阔极大之内，可认为物体的特征和性质可直接在像中辨认（Spence，1988；Busek 及合作者，1988）。良好的 HREM 成像需要在最佳散焦距离条件下（即所谓 **Scherzer 散焦**，也就是第一个 CTF 的第一零值的散焦距离为极大，它的倒数 d_1（**Scherzer 分辨率**）为极小，见此丛书 2A 卷第 1 章）CTF 的第一个零值必须位于充分大的倒易点阵间距上。具有大点阵常数的点阵满足良好的成像条件（Busek，1985；Mitchell 和 Davies，1988；Barbier 及合作者，1985；Merkle，1987）。但是，如果点阵周期出现偏差，衍射图像的分量也出现在大的衍射矢量上。很可能某些傅氏分量具有的倒易点阵距离比 CTF 的第一零值大，透镜像差和散焦作用不能被忽视。

9.7.2.1 分辨率

HREM 中得到的像衬度是由衍射光束与透射光束的干涉产生的。干涉也能以 δ 函数形式表示的脉冲波来代表，其位置与形状高度地依赖于**聚焦距离**（Spence，1988；Bourret，1985）。根据以上的论述，容易得出结论，分辨率不是唯一确定的，可采用不同的距离来定义分辨率；d_1 定义为 **Scherzer 分辨率**，它被聚焦距离 Δf_s（Scherzer 散焦）决定，在此距离，负的散焦作用的影响尽可能补偿球面像差的影响（Spence，1988；Busek 及合作者，1988；此丛书 2A 卷第 1 章）。**信息极限**，d_2，代表在最佳散焦距离下，像上最小可分辨距离。

• p. 577 •

对晶体材料的 HREM 分析而言，第一步是建立原子列坐标的地区和数目。假定要进行研究的点阵在入射束方向上是成周期性排列的，因此投射到试样下表面处的势是由是在入射束方向上一个位于另一个之上的相同原子的叠加形成的（图 9-23）。原子行（入射束在水平方向）数目的计算以及它们的准确位置在下节中讨论，可使用晶体材料的不同晶带轴来计算晶体结构和缺陷，如果点阵平面间的距离大于仪器的 Scherzer 分辨率 d_1。

若必须使用 HREM 来分析点阵缺陷，首先必须确定在这种点阵缺陷周围存在的原子行的数目。通常，如果缺陷不平行入射电子束方向，任何 HREM 对缺陷的研究都不能得到信息。HREM 图像总是代表在透射薄膜的光束出口表面上电子分布的两维投影。对图像进行分析时，必须意味着原子行正好平行于入射电子束。

为了讨论测定原子结构的可能性，需要引入一个参量 d_0，代表在点阵缺陷区域中两个相邻原子列的最小距离。将 d_0 与 d_1 和 d_2 进行比较，帮助我们决定是否能在全部细节上分辨清楚点阵缺陷中的畸变结构（或结构单元）。区分为三种情况：

图 9-23 用 HREM 直接点阵成像必须调整晶体试样使入射电子束方向与原子列的取向正好重叠。示意图含有一个晶界。HREM 可以成功的对倾转界面进行分析，其倾转轴平行于入射束方向

a)$d_0>d_1$。在此情况下，全部原子列可被观察；在散焦距离 Δf_s(Scherze 像)取得的显微图像中不会引入膺像。对薄膜而言（典型厚度为 5 到 10nm），点阵结构中的通道在像中呈现为白斑状。若在原子组态中有某种信息，取得的 HREM 显微图像可直接与原子结构进行对比（Spence，1988；Busek 及合作者，1988）。

b)$d_1>d_0>d_2$。测定畸变结构原子列的数目需要在一系列散焦距离 Δf_i 下取得显微图像，通常这些 Δf_i 相差微小散焦值，≈5nm，（Spence，1988；此丛书 2A 卷第一章）。为了将膺像产生的干扰与真实的点阵畸变（如多出来的原子列）加以区别，定量计算需要对在不同的但特定的聚焦距离的条件下拍照的显微图像与计算机模拟像（在相同的 Δf_i 下模拟的）进行比较。

• p. 578 •

c)$d_0<d_2$。不能再将现有的原子列分辨开（入射束在垂直方向），因此唯有强度分布的绝对测量才能提供原子列的精确数目，这些原子列在 HREM 图像中产生亮的（或暗的）反差斑。此计算会是很困难的，特别是因为在制备试样时引入的表面缺陷会造成相位移，此相位移严重地改变在 HREM 图像上的强度分布。

在下列条件下有希望得到 HREM 的最佳结果：

a)d_1，在最佳距离 Δf_s(Schevzer 欠焦距离)下，点到点的分辨率必须尽可能的小。

b)围绕点阵缺陷的结构分析局限于在入射电子束的方向上存在有严格的对称性的情况。

c)试样厚度尽可能小并且小于选定晶带轴的有效消光长度（丛书第 2A 卷第 1 章；Hirsch 及合作者，1977）。在大多数情况下，薄膜厚度应在 5—15nm 之间。薄膜厚度 t 的精确数值与散焦数值 Δf 是非常重要的参量，必须精确的测定。如果要分辨 d_1 大小或小于 d_1 的细节，计算机模拟是不可缺少的，而计算机模拟需要实验测定的 t 与 Δf 参量。

d)为了获得图像与设想结构之间的良好的相关性，必须进行电镜的特别细心的调试（Rühle，1991）。

9.7.2.2 原子列位置的测定

在点阵缺陷周围的原子列的数目测定之后，必须以最大可能的精确度测定单个原子

列的坐标。计算要求在实验得到的显微图像与计算机模拟像之间进行比较。经常使用的是尝试法。将两帧图像重叠起来进行比较，并用目视比较个别反差特点的位置。所有反差极大和极小的位置重叠是重要的。当 $d_0 > d_1$ 时，可得到原子并合坐标的最可靠数据；精确度为±0.01d_1（Busek，1985；Bowrret，1985）。因此原子坐标测定的精度比实际的分辨要好很多。因为不同波的相位的很小的变化就会在相衬成像过程中造成强度分布及强度极大位置的可观测的变化（Spence，1988；Busek 及合作者，1988）。完整点阵的彼此之间的相对位移（例如相界的两旁或甚至在晶界上）能由 HREM 显微图像中分析出来。由 HREM 得到的数值往往充分地精确可区分不同晶界模型。

9.8 实验结果及其与模拟结果的比较

为了测定同相界面与异相界面的结构，已进行了许多研究。研究结果已总结在关于界面的结构与性质的专题会议的文集中（Murr，1975；Chadwick 和 Smith，1976；Hagège 和 Nouet，1982；Rühle 及合作者，1984a，b；Ishida，1986，1987；Raj 和 Sass，1987；Aucouturier，1984，1989；Iwamato 和 Suga，1984；Pugh，1991；Möller 及合作者，1989；Werner 和 Strunk，1991；Romig 及合作者，1991；Clark 及合作者，1992；Forwood 和 Clarebrough，1991）。此节将分为几部分，分别讨论半导体，金属和陶瓷中的晶界的实验研究结果。金属与陶瓷之间的异相界面的研究作为此章的结束。

· p.579 ·

9.8.1 半导体中晶界的结构

半导体中晶界的实验观察在本丛书第 4 卷第 7 章中以及 Sutton 的文章（1991a，b）中，最近已进行了评述。有关半导体中晶界的全部 HREM 研究工作已纳入本丛书 4 卷第 7 章中。

表 9-2 总结了 Si 和/或 Ge 中已被研究过的晶粒界。小角度差晶界未列入表 9-2 中，因为它们的结构可用（分解的或未分解的）晶体点阵位错（复杂）网络来说明。全部[001]倾转界面都是出现在用 Czochralski 方法籍特定取向籽晶生长的双晶体中。

研究工作的一个重要特色是将晶界结构与性质联系起来。仅少数几个已完成的实验对相同晶界结构及性质进行测定（丛书第 4 卷第 7 章）。近期，TEM 及深能级瞬态光谱应用于研究锗中晶界的电活度（Wang 和 Haasen，1991，1992）。

· p.580 ·

9.8.2 金属中晶界的结构

正像在 9.6 节中讨论过的那样，金属中晶界结构一直是以 X 射线衍射实验研究为主。近来，在铌的高度对称倾转晶界上完成了一些定量性的 HREM 研究（Campbell 及合作者，1992a，b）。这些晶界由两个定向 Nb 单晶用扩散粘结而成（Fischmeister，1988）。具有代表性的一些结果将在这里讨论。这些例子强调对金属晶界结构定量的 HREM 深入研究的重要性，并且根据最近的研究结果。金属的较小的点阵常数（与半导体相比较）需要高分辨仪器。

表 9-2 用 HREM 分析过的 Si 和或 Ge 中的晶界

s. t. :对称倾转；a. t. :非对称倾转；tw:扭转；R:旋转轴；Θ:取向差(单位:度)

晶面	Σ	Θ	类	R	参考文献
(441)	33	20.05	s. t.	[1$\bar{1}$0]	Bourret and Bacmann(1986)
(552)	27	31.59	s. t.	[1$\bar{1}$0]	Vaudin 等(1983)
(221)	9	38.94	s. t.	[1$\bar{1}$0]	Bourret and Bacmann(1986)
(114)	9	38.94	s. t.	[1$\bar{1}$0]	Garg 等(1989)
(111)/(115)	9	38.94	a. t.	[1$\bar{1}$0]	Bourret 和 Bacmann(1986)
(995)	187	42.89	s. t.	[1$\bar{1}$0]	Poutaux 和 Thibault(1990)
(332)	11	50.48	s. t.	[1$\bar{1}$0]	Poutaux 和 Thibault(1990)
(443)	41	55.88	s. t.	[1$\bar{1}$0]	Poutaux 和 Thibault(1990)
(111)	3	70.53	s. t.	[1$\bar{1}$0]	Bourret 和 Bacmann(1986)
(112)	3	70.53	s. t.	[1$\bar{1}$0]	Bourret 和 Bacmann(1986)
(910)	41	12.68	s. t.	[001]	Rouvière 和 Bourret(1990)
(710)	25	16.26	s. t.	[001]	Rouvière 和 Bourret(1990)
(510)	13	22.62	s. t.	[001]	Rouvière 和 Bourret(1990)
(810)/(740)	13	22.62	a. t.	[001]	Bourret 和 Rouvière(1989)
(11,3,0)	65	30.51	s. t.	[001]	Rouvière 和 Bourret(1990)
(310)	5	36.87	s. t.	[001]	Bacmann 等(1985)
(115)	9	120.00	tw.	[115]	Cheikh 等(1991)

为 HREM 制备的 Nb 双晶试样(Camphell 及合作者,1992a,b),可识别其中的近乎对称的界面区,并可进行原子分辨成像。图 9-24 是一帧已被分析过的图像。只能在晶界的一小段能识别周期性的衬度。这可能是由于扩散粘结时引入的形变或者是由于晶界结构不稳定而引起的。然而,对图像仍进行了分析,并且将图像与用各向同性 N 体类型的势函数得到的原子结构的模拟图像进行了比较。

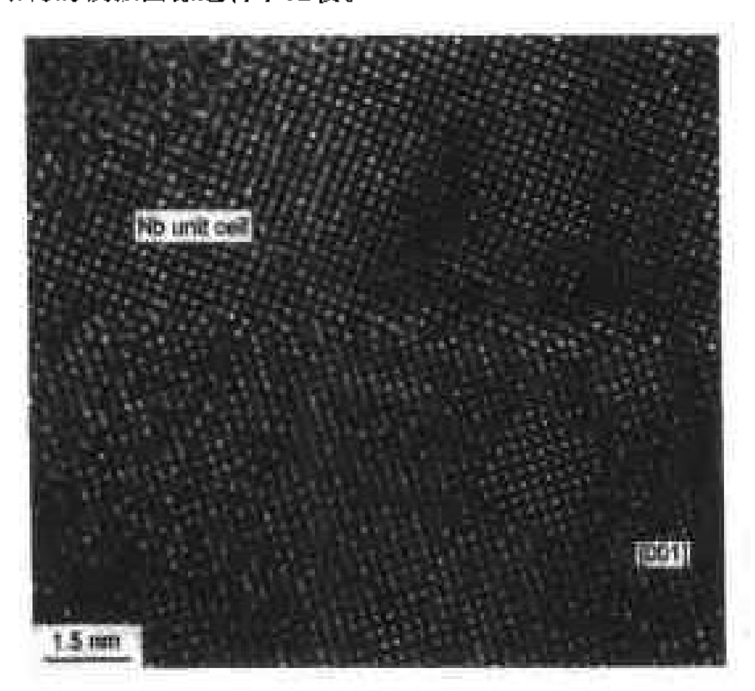
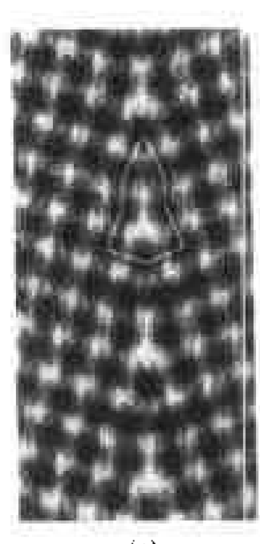
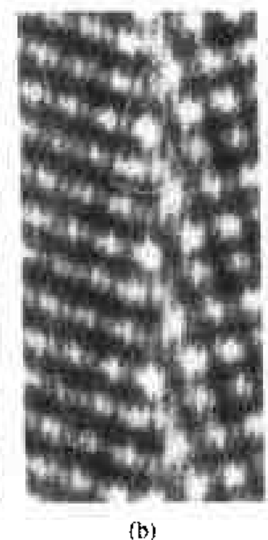


图 9-24 Nb 的用扩散粘结的双晶体的近乎对称区的 HREM 图像(Σ5 (210)/[001])。用记号标出了界面的一个代表性的线段。界面是不平的,可看到许多弯与阶。标出了一个短平段落,此处用于进一步计算

(a)　　(b)

图9-25　实验显微照片(a)与根据EAM势函数(图 9-26a)对 Nb 中 Σ5(310)/[001]对称倾转晶界的模拟像(b)的比较

发现此界面的一个区域的实验显微图像(在图 9-24 中已用线绘出)近乎对称并与 Σ5(210)取向接近。将用线标记出的区域放大后载于图 9-25(a)中。为了降低噪音,实验图像(图 9-25a)已沿着界面方向取平均。为了与模拟图像进行比较,此平均图像的三个点阵周期合在一起。经测量界面左侧的倾角为 15.6±0.7°、右侧的倾角为 16.4±0.6°。偏离恰当的 Σ5(210)4.9°,这是由于粘结时发生的变形和粘结前抛光时产生的单晶表面的曲度造成的。相对于界面,实验图像不是镜像对称。

• p. 581 •

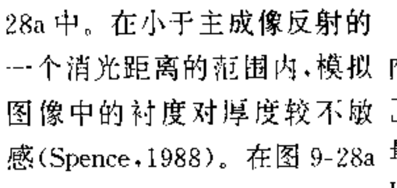
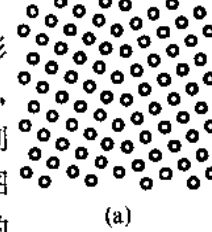
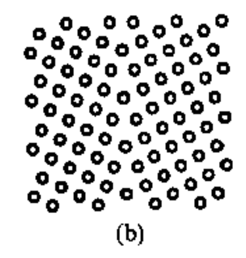
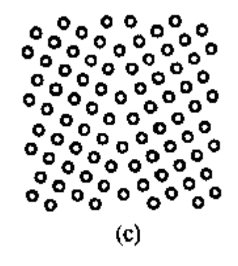
对由不同原子势函数得到的计算晶界结构以及为籍比较模拟显微图像而得出的实验条件,进行了 HREM 图像模拟。EAM 结构得到了模拟与实验图像的最佳的一致性(图 9-26a)。模拟图 9-26(b)和图 9-26(c)绘出的结构的 HREM 的显微图像显著地不同于图 9-25(a)的实验图像。

然而,因为缺乏具有相同对称性的界面的长线段,Nb 中这个 Σ5 界面的分析不太满意或不能令人信服的。经常只有 3 或 4 个相同的"结构单元"(Sutton 和 Vitek,1983a,b)彼此相邻,可看到晶界内的"缺陷"将其转变为另种结构。此不"稳定"行为可能因在扩散粘结过程中造成的界面不平衡态的实验条件而产生的。详细观察会对晶界结构形成更好的理解。然而,众所周知,孪晶界的能量比 Σ5 界面的能量小很多。这应形成一个更稳定的晶界组态。所以,研究了(310)对称孪晶界。

Σ3(310)/[001]的一个代表性的 HREM 显微照片示于图 9-27 中。孪晶连接的两个晶体是由[001]方向观察的。可看到,在两个晶体的(310)晶面上,界面的晶体学平直线段被严重失配的小区域分割开。籍标准方法可得出成像的实验条件(O'Keefe,1985)并用以计算 HREM 显微图像。利用像模拟可将晶界结构的理论预测模型与实验的 HREM 显微图像进行比较。

• p. 582 •

使用**松弛的 CSL 结构**形成的模拟像(Campbell,1992a,b)与在一确定的焦距下得到的实验像之间的比较示于图 28a 中。在小于主成像反射的一个消光距离的范围内,模拟图像中的衬度对厚度较不敏感(Spence,1988)。在图 9-28a 中散焦值 $\Delta f_n = 30\text{nm}$ 以及在

(a)　　(b)　　(c)

图 9-26　Nb 的对称 Σ5(310)/[001]倾转晶界的模拟原子结构(沿[001]投影)。(a)用 EAM 导出的最低能结构,(b)EAM 导出的次最低能结构(亚稳),(c)用改进的势函数 MGPT 导出的结构。在 EAM 势函数条件下,此结构是不稳定的

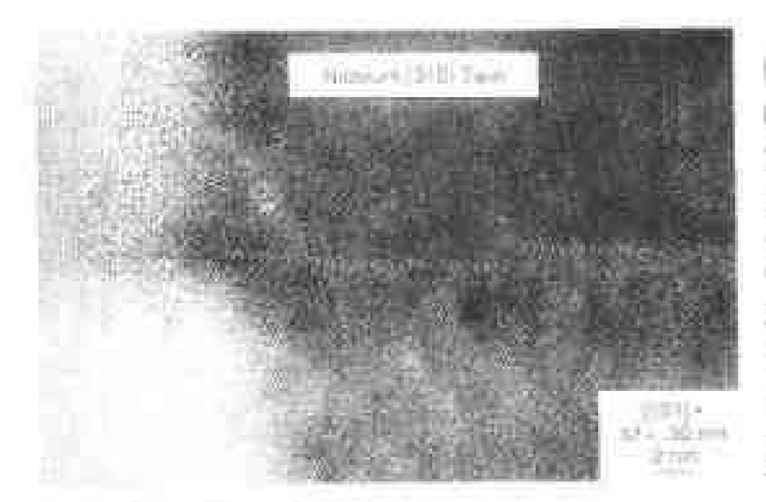
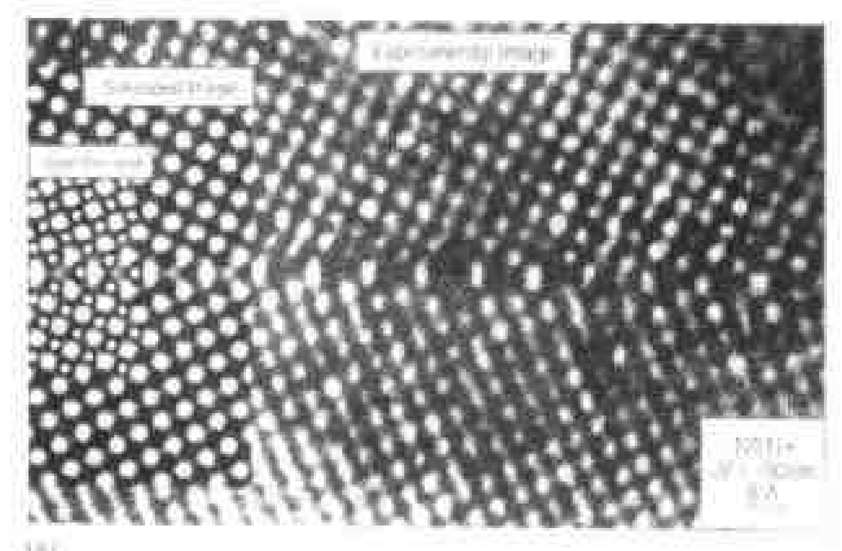


图 5-27 Nb(310)孪晶的 HREM 显微照片，电子束平行两晶体中的[001]，对称受的(310)晶面孪像(点阵间距 a=0.33nm)，晶界上共同原子层堆上的平衡区的存在表明界面稳定结构。(散焦值 Δf=−30nm，样品厚度 t=0.5nm)



(a)

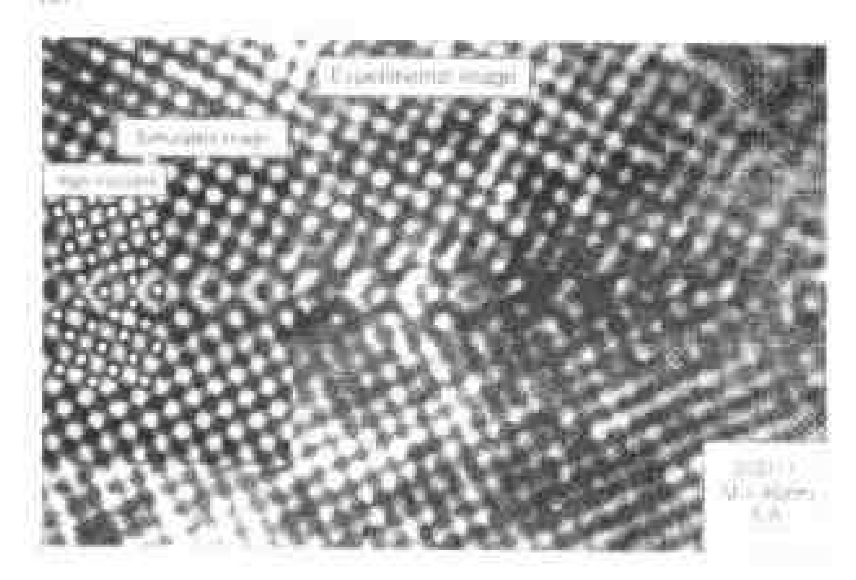


图 5-28 放大像(图 5-27 的放大)与模拟像(左部)的比较显示出主要原子模型和界面结构位置。(a)散焦值 Δf=−35nm；(b) Δf=−100nm

图 9-28(b)中 $\Delta f=-40\mathrm{nm}$ 条件下相配良好。然而，仔细考查，模拟像的界面中(图 9-28b 的左部)亮点之间的衬度比实验像中者显得更强。

已发现 Nb 中孪晶是严重变形组织退火后自然形成的(Segall,1961)，但很明显，高浓度间隙原子氧的存在也促进它的形成(Hartley,1966)。晶体的化学分析未证明在单晶体 Nb 中有大量氧存在。应该考虑偏聚到界面。在图 9-28(a,b)使用的成像条件下，高投影电压的面积上是暗的，在界面有附加原子存在应降低强度。那么，恰当的像模拟需要一个合适的氧偏聚的几何学模型。

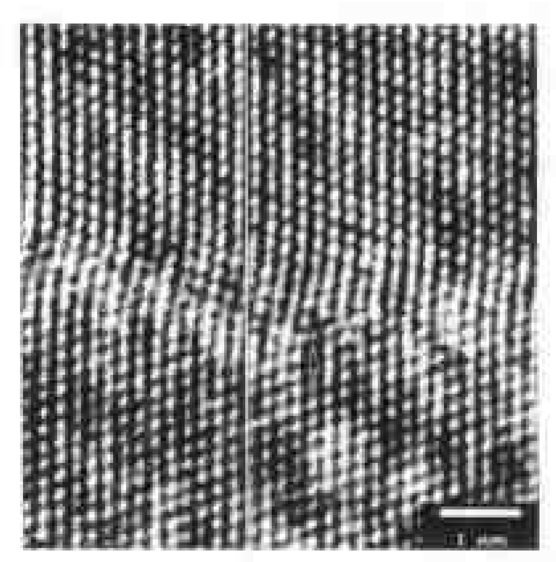


图 9-29 Cu 中非共格孪晶的 HREM 显微图像。界面不是突然过渡而是出现一过渡层。过渡层为另一种结构，它相当 9*R* 结构(Wolf 等,1992;Ernst 等 1992)，亦见于图 9-9。箭头表示一位错

一个完整的界面结构测定允许只选择一个模型结构作为此界面最好的模型。测定在另一方向的界面投影结构，结合上述投影结构的测定，会得到一个完整的识别。但用 HREM 作界面的结构成像受到严格的几何条件的限制(Pirouz 和 Ernst,1990)。界面平面，以及两个晶体的晶带轴必须与电子束平行。这种条件在界面含有的其它方向也存在，但它们需要分辨平行界面的(310)面，其面间距为 1.0Å，此分辨率目前尚未达到。

• p.583 •

近期，完成了 Cu 与 Ag 中非共格孪晶界面结构的理论的和实验的研究(Ernst 及合作者,1992)。正像在 9.4.3 节(图 9-9)中所示，使用嵌入原子势函数以静态能量极小化的方法计算了界面能和平衡原子结构。用焊接 Cu 单晶的方法(Fischmeister 及合作者,1988)制造相同界面取向的铜双晶体。用 HREM 研究了{211}孪晶界的原子结构。图 9-29 表示一个 HREM 显微图像。很显然，出现了扩及垂直界面几个平面的显著的原子重新调整，此重新调整包括大的平移。在过渡区，此结构的一显著特点是{111}面的弯曲，它们连续地贯通界面。Wolf 及合作者(1992)用 Cu 和 Ag 的菱方 9*R* 相的结构在界面上形成一个薄层(1－2nm)来解释。

已发表的结果显示 HREM 对晶界结构测定的强有力的冲击。由于在最近将来具有更好分辨率的高分辨电子显微镜将问世，正期待着更令人兴奋的结果。

9.8.3 陶瓷中的晶界结构

9.8.3.1 简单氧化物中的晶界

陶瓷中晶界结构测定的研究较少，特别是与致力于金属中的晶界结构的广泛文献来比较更显得如此。Balluffi 及合作者(1981)和 Rühle(1982,1985,1986)评述了晶界的晶体学结构方面的各种研究，但评述工作仅限于单相陶瓷，绝大部分都是比较简单的结构，只有少数例外，具有小单胞的结构。

许多研究是在氧化镍上进行的。用常规 TEM 和电子衍射研究了扭转界面(Rühle,

1985，1986；Rühle 和 Sass，1984；Rühle 及合作者，1984）。Merkle 及 Smith（1987a，b），Merkle（1989，1991）进行了 NiO 大角度倾转界面结构的定量 HREM 的研究，不仅研究了刚体移动，也研究了晶界的核心结构，即界面近旁区域。

· p. 584 ·

$\Sigma 5$(210)及 $\Sigma 5$(310)晶界显示强烈偏离计算结构，而观测到的 $\Sigma 13$(320)晶界结构定性的与计算结构一致（Merkle，1989，1991）。虽然 NiO 晶界通常明显的比金属晶界具有更疏松的结构，但 $\Sigma 5$ 晶界具有很致密的原子列排列，实质上比 Duffy 和 Tasker（1983）的计算多含有一个附加的原子面（或每结构单元多一个原子列）。

垂直晶界的刚体位移，即所谓（310）晶界的体膨胀大约为 0.03nm，而计算结构为 0.11nm（Merkle 和 Smith，1987a，b）。然而，当空位型缺陷存在于晶界时界面的总超额体积可能比刚体移动所造成的较大。界面上原子列的一部分或全部未被填满。这些晶界总可看到的强 Fresnel 衬度行为，表明在 NiO 中，这种情况确实存在。其结果可预期 HREM 像应反映此部分被占据的原子列。比较实验显微照片与计算图像表明只有将点缺陷（空位是最可取的）引入界面时，二者才定量地取得一致。对 NiO 中的 $\Sigma 5$(310)晶界而言，若界面核心被含有 25%的空位的原子列包围，实验与计算图像之间才取得一致。

尽管模拟的与实验的 HREM 像之间的差别是很清楚的（Menkle，1991），界面上细微的衬度效应也会由于试样厚度的微小变化而引起，因试样厚度大约只有 10 个点阵常数。所以，HREM 必须用其它方法加以补充，如 Fresnel 衬度法（Boothroy 及合作者，1986）。

NiO 扭转晶界的原子尺度的计算机模拟研究表明，等同于引入 Schottky 对的点阵重构，大大地使此界面变得稳定（Tasker 和 Duffy，1983；Wolf，1984）。显而易见，向晶界结构中引入空位型的缺陷对陶瓷氧化物的倾转晶界是重要的。

9.8.3.2 复相陶瓷中的晶界

使用于各种技术中的结构陶瓷的绝大部分皆为复相材料。它们或者是不同晶体相的复合材料或者含有晶体相之外的晶间玻璃相。晶间玻璃相可能由下列原因产生，(i)由借以使陶瓷致密化的液相烧结过程而形成（例如 SiAlON 陶瓷，氧化铝，……），(ii)由玻璃的不完全结晶（玻璃陶瓷），(iii)在晶界上存在于单相组成物中的杂质的凝聚（如氧化锆中的硅酸盐等）。

· p. 585 ·

已有可借以鉴定非晶相的技术（Clarke，1979）。在上面提到的几种材料中，大多数的晶界覆盖一层玻璃质的薄膜，并在晶粒连接点上存有玻璃。在氧化铝中（Philips 和 Hansen，1983），热压氮化硅中（参见 Kleebe 和 Rühle，1992），以及氧化锌变阻器（Clarke，1990），用 TEM 观察皆发现有非晶相，这表明晶界的大多数确实被非晶薄膜覆盖着，但一些特殊界面则并非如此（Schmid 和 Rühle，1984）。Clarke（1987）对晶体和润湿界面将晶界能作为晶体取向差的函数作图（见图 9-30）来解释此观察现象。晶体界面曲线的形状类似于通常表示小角度晶界能与角度值的关系以及存在着所谓特殊取向差（尖点）。与此相反，润湿晶界的能量曲线，由于玻璃的各向同性，应与取向无关。在此论述的基础上，小角度差晶界（取向差小于一临界角）将无玻璃存在，而大角差晶界将含有晶间玻璃相，但深"尖点"取向除外（"特殊"界面）。因为两条曲线对温度的依赖关系表现很大差异，在不同温度不同

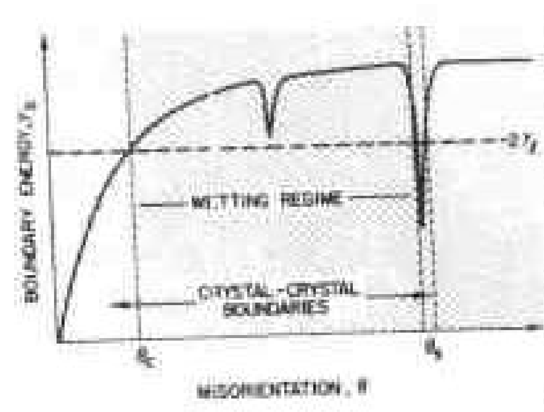


图9 30　以晶界能/取向关系来讨论晶界润湿。只有在晶界能低于润湿界面能的条件下，晶界才无玻璃晶间薄膜，即晶体晶体界面能(实线)低于润湿界面的能量(虚线)时的取向差。根据(Clarke(1987)

取向差的区域被润湿(Clarke，1987)。最近，Kleebe 和 Rühle(1992)测定了不同 Si_3N_4 陶瓷中非晶晶界薄膜的厚度，图 9-31 示其一例。实验研究表明，就一定化学成分而言，薄膜厚度为一常数。根据 Clarke 的理论，此结果是在预料中。只有小角度晶界和特殊界面(Schmid 和 Rühle，1984)不含有非晶晶界薄膜。

• p. 586 •

9.8.4　金属/陶瓷界面的结构

现代工程材料的应用常常需要将两种不同的材料粘结起来。最终形成的界面必须能承受机械的和/或电学的力而不失效。因而，界面对这种应用中的服役行为起着重要的，有时是控制性的影响，如复合材料(Mehrabian，1983；Dhingla 和 Fishman，1986；Lemkey 等，1988；Suresh 及 Needleman，1988)，用在信息处理中的电子组装系统(Giess 及合作者，1985，Gackson 及合作者，1986)，薄膜工艺(Gibson 和 Dawson，1985；Yoo 及合作者，1988；Huang 及合作者，1991；Kasper 及 Parker，1989)和焊接工艺(Rühle 及合作者，1985；Ishida，1987；Doyema 及合作者，1989；Nicholas，1990；Shimida，1990)。还有，界面在材料的内氧化和外氧化以及还原中起着重要的作用。在此领域中系统研究的重要性已被各种国际会议所强调(Rühle 及合作者，1985，1990，1992)。

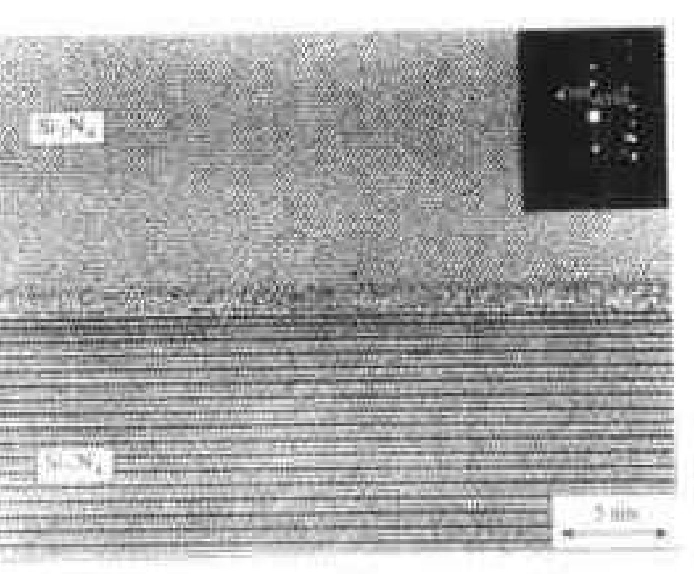


图 9-31　Si_3N_4 陶瓷中多相界面的 HREM 像。很容易看到晶体中的点阵平面。非晶薄膜将晶界润湿。薄膜具有恒定的厚度

在此节中将报道有关金属/陶瓷特定界面的结构研究。用高分辨电子显微术(参看9.7节)或 X 射线散射(参见 9.6 节)可测探此结构(达到原子水平)。不同作者已研究了各种金属/陶瓷界面的结构(参见会议文集，Rühle 及合作者，1985，1990，1992)。在此篇论文中将对两个系统作广泛深入的论述和讨论。两个实例研究说明问题的复杂性。

9.8.4.1　蓝宝石(α-Al_2O_3)与用分子束外延生长(MBE)单晶 Nb 薄膜之间界面的结构

有几种方法能产生具有良好规定性的金属/陶瓷界面。在最基础的水准上，高度清洁，

平整表面在一般常规的温度及压力下易于键合(Fischmeister 及合作者,1988)。用金属合金的内氧化也可产生内界面(Mader,1989),这方法是在不同金属(Nb,Pd,Ag,……)中通过较不稳定的合金组成,如 Al,Cd,等等的氧化而形成微小氧化物颗粒。借内氧化方法而产生的内界面通常显示很确定的两组元间低能晶体学取向关系,因此用它作为示范系统。制造金属/陶瓷界面的第三种方法是将金属蒸发到清洁的陶瓷表面上(分子束外延生长:MBE)。此方法既可控制基底材料/取向,又可控制覆盖层成分,并且这种方法能得到具有良好规定性的界面(Flynn,1990)。

· p. 587 ·

因为 Nb 和 Al_2O_3 具有几乎相同的热膨胀系数,并且两个组元的大多数热力学量(溶解度,扩散数据,等等)也是已知的,所以 Nb/Al_2O_3 成为最优良的"示范"系统。Nb/Al_2O_3 复合材料应用于不同方面,如像 Josephson 结和结构材料的组件。

时至今日,只报道了少数几个有关扩散粘结后形成的 Nb/Al_2O_3 界面(Florjancic 及合作者,1985;Mader 和 Rühle,1989;Mayer 及合作者,1990a),内氧化(Mader,1989;Kuwabara 及合作者,1989),及薄膜沉积后(Knowles 及合作者,1987;Mayer 及合作者,1989;Mayer 等 1990b)的界面的原子结构的详细研究。这些研究皆以高分辨电子显微术(HREM)完成。**取向关系**(OR)是根据衍射研究计算的,或用 X 射线,或用透射电镜(TEM)得到的**选区衍射**(SAD)图像。Nb 与 Al_2O_3 之间的 OR 是被制造过程所决定的(Mayer 等,1989)。用扩散粘结制备的界面的 OR 是预先设定的,内氧化与外延生长过程中分别出现拓扑生长或外延生长取向关系(OR)。在内氧化过程中,Nb 与 Al_2O_3 之间形成拓扑生长关系(Mader,1989;Kuwabara 等 1989)。那么两个系统的密堆平面彼此平行,即

· p. 588 · *

$$(0001)_s \,//\, (110)_{Nb} \text{ 及 } [01\bar{1}0]_s \,//\, [001]_{Nb} (s = \text{蓝宝石})^* \qquad (9\text{-}9)$$

Nb 在蓝宝石上的极高质量的单晶覆盖层的外延生长已成为最近研究的课题。有实验证据表明(Flynn,1988,1990),对大多数蓝宝石表面而言,Nb 与 Al_2O_3 之间出现唯一的三维**外延生长关系**,由下列 OR 表示:

$$(0001)_s \,//\, (111)_{Nb} \text{ 及 } [10\bar{1}0]_s \,//\, [1\bar{2}1]_{Nb} \qquad (9\text{-}10)$$

Nb 覆盖层在一个备有为蒸发难熔金属用的电子束源的 MBE 生长室中制做。蓝宝石基底分别平行于 $(0001)_s$,$(11\bar{2}0)_s$ 和 $(1\bar{1}00)_s$。用退火将基底预热和清洗(Arbab 及合作者,1989)。用一特殊技术得到透射电子显微术(TEM)用的 Nb/Al_2O_3 界面的横截试样(Mayer 等,1990b)。

在美国加利弗尼亚州伯克利国家电子显微术中心(NCEM),用原子分辨显微镜(ARM)进行了 HREM 研究。显微镜在 800kV 下运作,此时有一良好的散焦衬度传递函数(CTF)(Hetherington 及合作者,1989)。

根据取自具有三种不同取向的蓝宝石上的不同 Nb 薄膜的选区衍射(SAD)图像,计算出 Nb 与 Al_2O_3 之间的 OR。对全部薄膜计算得到一个唯一的 OR,它与 Flynn(1988,1990)的观察结果相一致,方程(9-10)。取向关系表示在图 9-32 中。下列蓝宝石的和 Nb 的

---

* 不同点阵结构之间的取向关系(OR)由一个相重合的平面(在两点阵中)和在平面中的一套重合的方向唯一确定性的描写出来。

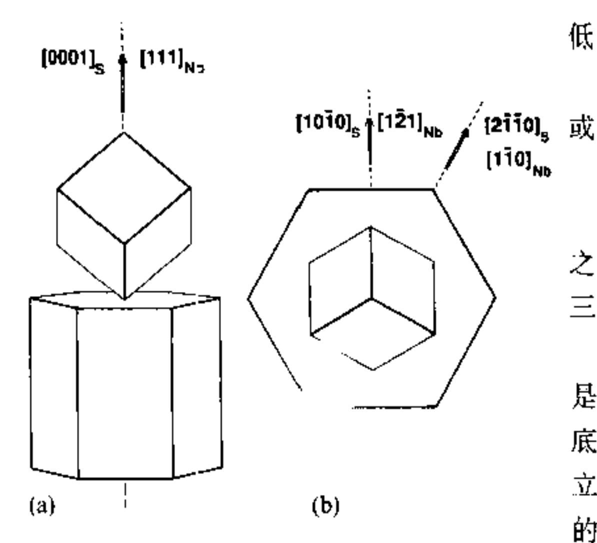


图 9-32　蓝宝石基底与铌覆盖层之间的取向关系。(a)三维取向关系$[0001]_s // [111]_{Nb}$(s=蓝宝石)对所有基底取向都成立。(b)在$(0001)_s // (111)_{Nb}$平面内不同方向的取向关系

低指数方向彼此相互平行

$$[2\bar{1}\bar{1}0]_s // [1\bar{1}0]_{Nb}(方向\ A) \quad (9\text{-}11)$$

或

$$[10\bar{1}0]_s // [1\bar{2}1]_{Nb}(方向\ B) \quad (9\text{-}12)$$

根据晶体学对称性的论证，方向 A 与 B 之间的夹角为 30°。Nb 与 Al_2O_3(蓝宝石)的三重对称轴相互平行。

方程(9-10)到(9-12)描写的取向关系是平行于：$(0001)_s$，$(1\bar{1}00)_s$和$(1\bar{2}10)_s$的基底表面上外延生长的 Nb/Al_2O_3 界面上独立分析鉴定的。在这篇论文中只对$(0001)_s$的结果作了报导。其它基底取向的观察在另处报导(Mayer 及合作者，1990b)。

• p. 589 •

近界面区的**直接点阵成像**使得界面的原子结构测定以及与界面相伴的缺陷分析，如失配位错等，成为可能。为了得到能解释的 HREM 像，电子束必须平行两个晶体中的高对称方向，并且与界面平行。结构的三维分析需要在入射电子束与界面取向成不同方向

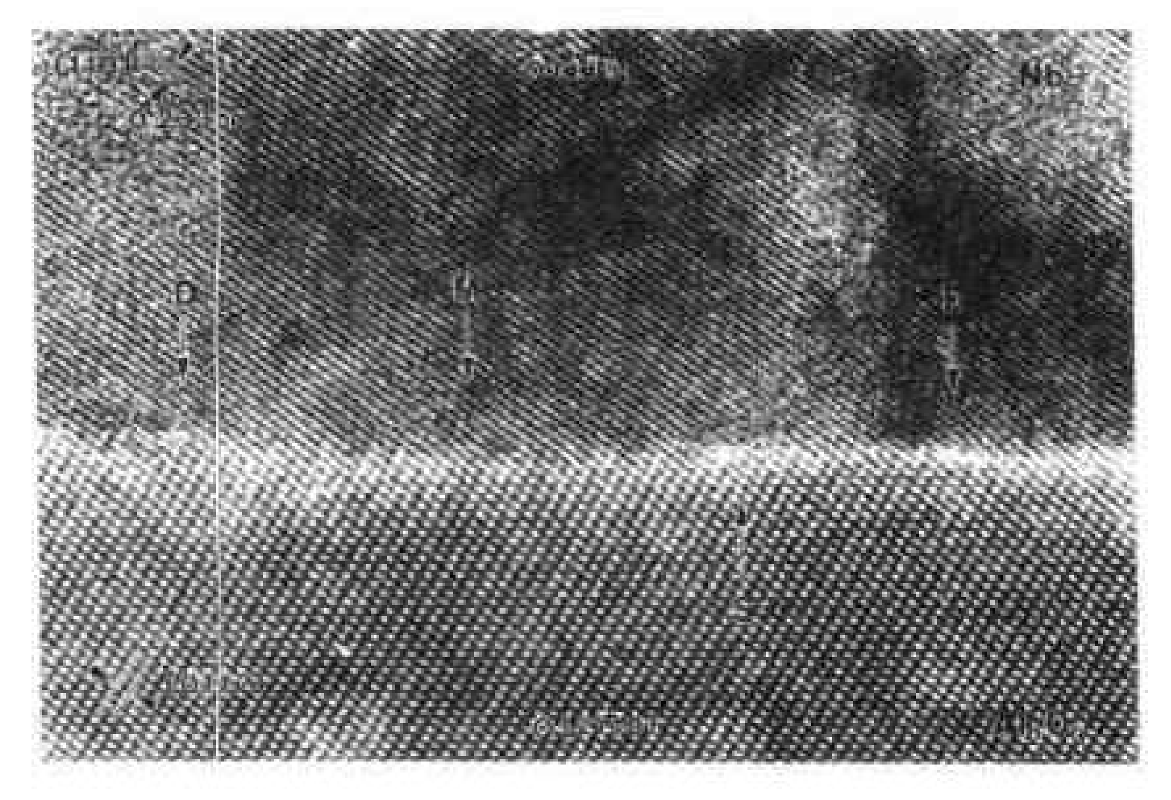


图 9-33　Nb/Al_2O_3 界面的高分辨像。入射电子束方向平行$[1\bar{1}0]_{Nb}$，散焦距离 $\Delta f = -70nm$ (Scherzer 散焦 $-55nm$)。蓝宝石与 Nb 中的点阵面清晰可见。薄膜厚度≈10nm。在界面上，良配区(M)与差配区(D)交替相间。S 为基底中的台阶

下摄取 HREM 像。若电子束分别平行方向 A 与 B，方程(9-11)和方程(9-12)，则可满足这些条件，参见图 9-32(b)。仅仅倾动 ARM 内的试样，便可在同一界面上的两个方向摄取高分辨电子显微照片。

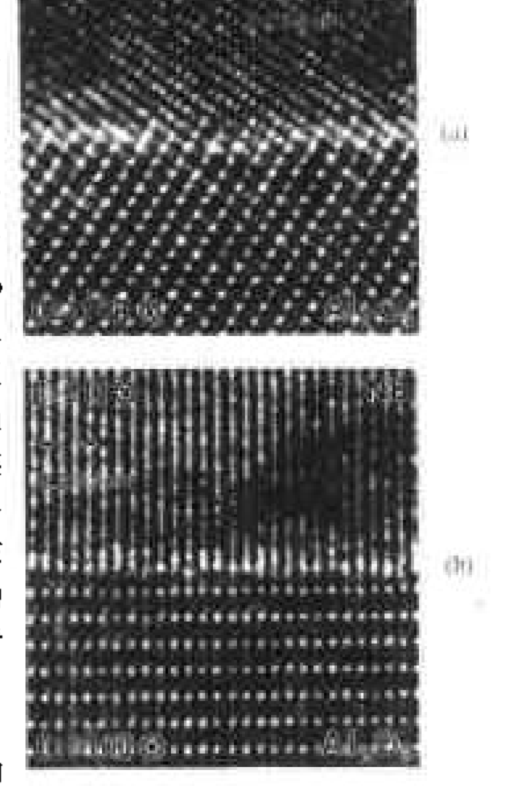


图 9-34 Nb/Al_2O_3 界面的高分辨像。良配区(M)，图 9-33 的一部分。(a)方向 A 即 $[2\bar{1}\bar{1}0]_s // [1\bar{1}0]_{Nb}$。标明的 Nb 中点阵面间距相当于(112)晶面。(b)方向 B 即 $[10\bar{1}0]_s // [\bar{1}\bar{2}1]_{Nb}$。标明的 Nb 点阵面间距相当于$(10\bar{1})$晶面间的距离

图 9-33 展示一个近界面区的大面积图像。与(200)晶面相应的原子距离 $d=0.165$nm 是清晰可见的。Al_2O_3 及 Nb 中的其它点阵平面易于识别。Nb 与 Al_2O_3 薄膜的厚度是相同的。在 Nb 中，良配区(标记 M)和差配区(标记 D)在界面上相间存在。也能看到台阶(s)。图 9-34 是良配区(图 9-33，M)在更高放大倍数下的成像。图 9-34(a)显示电子束平行方向 A 的界面。点阵平面连续地由 Nb 过渡到 Al_2O_3。图 9-34(b)是同一个界面与方向 B 平行看到的显微照片。只能看到在 Nb 晶体中的良配区 M 面间距为 0.233nm 的$(10\bar{1})$点阵面。在两种取向中(图 9-34a、b)皆可看到 Nb 与 Al_2O_3 点阵中的全配区。

• p. 590 •

与界面相垂直的$(0\bar{1}10)_s$及$(11\bar{2})_{Nb}$晶面的失配仅为～1.9%，此失配由差配区 D 中的局部缺陷(失配位错)来调适(图 9-33 及图 9-35)(Mayer 等，1992)。致使在这些缺陷之间的 Nb 点阵沿界面稍稍膨胀(Nb 点阵具有较小的点阵面间距)而形成扩展的完美配区。平行界面的点阵面间距的膨胀只局限于靠近界面的区域。Nb 的点阵平面，特别是靠近失配位错的那些，发生弯曲而形成直到远离界面无畸变 Nb 点阵的连续过渡(可由在掠入射条件下的图 9-35 中看到)。在 Al_2O_3 点阵中未看到位错和点阵畸变。Nb 中的失配位错未显示任何离开界面的"制衡"距离(Mader，1989)。

在 HREM 像中，只有薄膜在其下表面的投影能被分析。要识别位错只能沿位错线观察，即位错线平行于光束。图 9-35 中的位错满足此要求，利用铌与蓝宝石之间点阵面的连续过渡，能作一伯格斯回路。测定出投影伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}=\frac{1}{2}[11\bar{1}]_{Nb}$。因为在 HREM 图像中只能看到投影，这并不排除与观察方向平行的可能的螺型分量。

• p. 591 •

对平行于界面的两维位错排列成像需要对此界面作顶视观察，而 HREM 中的单个位错是沿位错线观察的。则位错能用常规 TEM 技术成像。

就我们的系统而言，出现了两点困难：(i)全部能用来给位错成像的 Nb 的低指数反射与蓝宝石的相应的反射非常靠近(反射之间的距离由 1.9%失配度确定)，在明视场或暗视场中引起强的与失配位错具有相同周期的莫尔条纹衬度。(ii)为了得到位错的强衍射衬

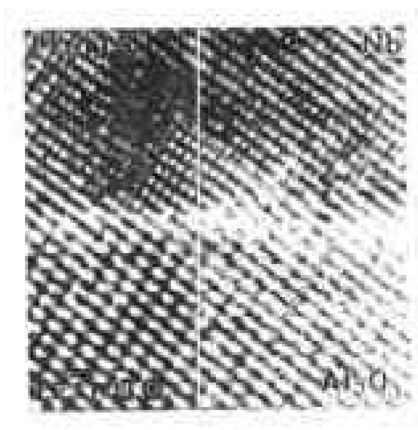


图 9-35 图 9-33 中差配段区域的高分辨电镜像。形成失配位错而无距界面的制衡距离。失配位错核心易于识别，图中已勾绘。矢头指示 Nb 中的插入原子面；黑色与白色矢头分别表示增加的(110)面和增加的(002)面

度(利用暗场成像技术)，在位错核心周围一定要存在弯曲点阵面。在我们的系统中，失配位错核心直接位于界面上，位错核心周围的点阵面突然地终止在界面上，并且在面朝刚性蓝宝石的界面的铌中必然要发生附加的松弛。因此，尚不清楚适用于体内位错的可供选择可能成像条件的简单判据 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}$ 在无制衡失配位错的情况下是否仍有效。

Nb 体内一个$(\frac{1}{2})[11\bar{1}]_{Nb}$位错的原子结构的示意图见图 9-36。此模型是一个纯几何图，未将位错核心周围的松弛考虑在内。位错核心由三个插入的$(22\bar{2})$面组成。在界面上形成终端平面的(111)面的位置表示在图中。在实验显微照片中(图 9-35)几乎完全不可能由几何上鉴别形成位错核心的$(\boldsymbol{b}=(\frac{1}{2})[11\bar{1}]_{Nb})$的三个附加晶面$(22\bar{2})$。然而，若沿着矢头方向去观察，在实验像和示意图中都能清晰地识别一个附加的(110)面(相当于$(\frac{1}{2})[110]_{Nb}$的伯格斯矢量和一个附加的(002)面(相当于$(\frac{1}{2})[001]_{Nb}$)的伯格斯矢量。这个说明等效于将伯格斯矢量按照：$(\frac{1}{2})[11\bar{1}]_{Nb}=(\frac{1}{2})[110]_{Nb}+(\frac{1}{2})[00\bar{1}]_{Nb}$分解为两个分量。特别是，对于$(\frac{1}{2})[110]_{Nb}$分量，在 HREM 像中(图 9-35)能辨认出点阵平面的强烈弯曲和错位核心的高度局部化。

• p. 592 •

只能用弱束成像才能区分由位错引起的衍射衬度和波纹图像条纹(Pond，1984)。在弱束成像中，衍射衬度是由一特别的应变分量引起(Cockayne，1972)。由位错得到的像是较窄的(1－2nm)，因为成像条件是这样的，仅仅靠近位错核心的区域，在那里点阵平面强烈弯曲，对成像作出贡献。Mayer 及合作者(1992)曾得出结论，在 Nb 与蓝宝石之间的界面上失配位错形成三角形排列。因为显微镜有限的倾角能力，我们不能在一试样面积内对其它两套平行位错成像。

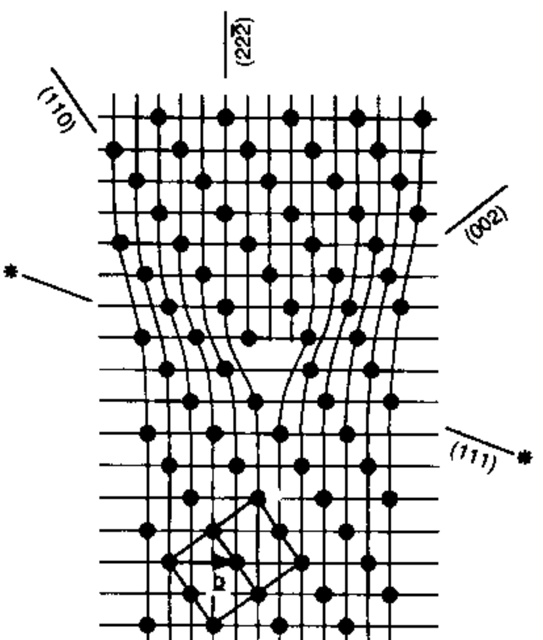


图9-36 在Nb晶体内的一个$(\frac{1}{2})[11\bar{1}]$位错的示意图。未考虑三个插入$(22\bar{2})$面的松弛。勾绘出了一个含有伯格斯矢量的单胞。用(＊——＊)标记在Nb/蓝宝石界面上的终端(111)面的位置

定量的 HREM 需要计算机模拟。若实验得到的像与用选定的原子模型模拟的图像相同，便得到原子构型。分析需要准确的聚焦数值和薄膜厚度。这些数值必须首先第一步测定(Spence，1988)。若将 Nb 与 Al_2O_3 的观察像与用各种不同厚度与焦距得到的计算点阵图像汇集相比较(Stadelmann，1987)，薄膜厚

度的测定是最准确的。在散焦$\Delta f=-40$nm 和薄膜厚度$t=7$nm 的条件下，Nb 与 Al_2O_3 的模拟像与实验图像之间取得良好一致。根据模拟像，参考实验像中的强度分布，也有可能确定两个晶体中的原子位置。下一步是验明两晶体彼此相对的平移状态 $\boldsymbol{T}$。这样一个平移状态只存在于良匹配区内。在这些区域内，通过 Nb 的点阵面间距的膨胀，两个晶体变成有公度的(图 9-37)。可绘出平移矢量 $\boldsymbol{T}(T_1,T_2,T_3)$使得 T_1 和 T_2 分量位于界面内，T_3 与此平面垂直。

观察 HREM 像(图 9-34 和图 9-38a)，发现 Nb 与 Al_2O_3 中的某些点阵条纹彼此跨越界面连续地传递。还有，与这些实验像中的点阵条纹有关的原子位置是已知的。然而，在实验像中存在有噪音，不能很准确的对原子列的位置定位(图 9-38a)。为了减少我们实验像中的噪音，应用了傅里叶滤光技术(Möbus 等，1992)。滤光的结果出示于图 9-38(b)中。根据原子在 Nb 与 Al_2O_3 两个晶体中的已知位置，我们确立了两点阵横跨界面的平移状态。由此，可导出界面上的原子结构的模型。如果我们假定点阵不受干扰地连续直达界面，则得到了表示在图 9-39a 中的原子结构：Al_2O_3 的终端为一层氧原子，第一 Nb 层上的 Nb 原子准确地配置在氧的 A 位置上，它的下方无 Al 离子。用 Al 亚点阵中的一个位置表示平移矢量 $\boldsymbol{T}$ 的原点的一个显而易见选择示于图 9-39(a，b)中。第一个 Nb 层刚好是有同样的三重对称和平行于界面的 Al 亚点阵的单个层中一样的原子间距。

• p. 593 •

第三步和最后一步是模拟在图 9-39a 中表示的结构模型的 HREM 像，并变更个别参量直到得到最佳拟合。不同参量下的 4 个模拟像的例子表示在图 9-38(c)到 9-38(f)中。图 9-38(c)表示最佳拟合的像，根据此像我们测定了平移向量 $\boldsymbol{T}$。根据图 9-38(c)得到平移向量的分量 T_1，T_2 和 T_3：

$$T_1=a_0\sqrt{3}/\sigma=0.137\text{nm}$$

$$T_2=a_0/2=0.238\text{nm}$$

$$T_3=c_0/\sigma=0.216\text{nm}$$

式中，a_0 和 c_0 为蓝宝石的点阵常数。测定每一分量的实验误差为±0.02nm。上面给出的矢量(T_1，T_2，T_3)是 Al 亚点阵的点阵矢量，示于图 9-39a 中。所以，在实验误差范围内，若蓝宝石的点阵要连续下去，第一层 Nb 原子恰好位于次一层 Al 离子要放置的位置上。若 T_3 距离改变±0.04nm，模拟衬度变成图9-38 d，e 表示的样子。在掠入射条件下观察像便可看到点阵平面的相对移动。

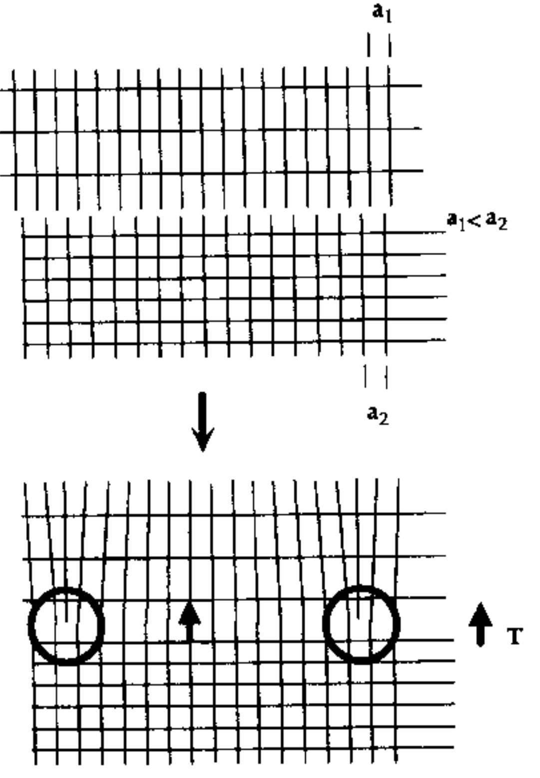


图 9-37　两个不同材料的面间距是无公度的。如果将两种材料的两个点阵面在一点对放在一起，沿着界面永不会再发生同样的一对一的连接。由于沿着界面的松弛可在金属/陶瓷界面上出现外延生长配匹，失配度由金属中局域化的失配位错(圆内)来调适。在这些缺陷之间的良配匹域内，得到为此界面所特有两个点阵之间的平移态，能用平移矢量 $\boldsymbol{T}$ 来描写它

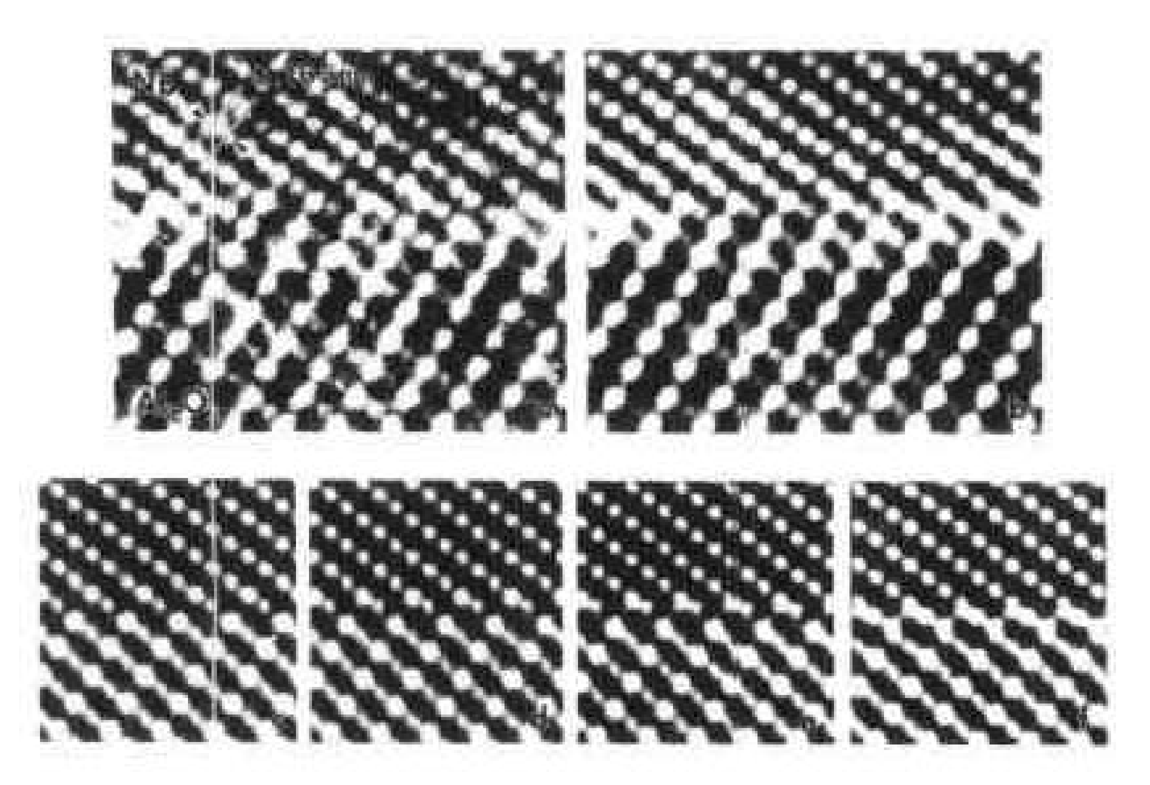


图 9-38 (a)平行 A 方向摄取的实验像,(b)傅氏滤光后的同一个像.
(c)到(f)不同条件下的模拟像:(c)显示与实验像成最佳适配的模拟像,
(d)与(c)相同但两点阵之间的距离短 0.04nm(平移向量 T 的 T_3 分量).
(e)用于(c)但距离长 0.04nm,以及(f)去掉蓝宝石的终端氧层

• p. 594 •

图 9-38(f)展示一像,它是将蓝宝石点阵的最后一层氧拿走后取得的。形成沿界面的衬度,它与实验像的衬度显然不同,并且在界面上留下空挡,在这里原子不互相接触。

• p. 595 •

在(几乎)完整的 Nb 薄膜中未见到孪晶。这表示在蓝宝石表面与 Nb 的单原子层之间存在唯一的原子间的关系。在未经重构的蓝宝石表面上只存在一套 Nb 原子位置,它导致无孪晶薄膜的出现(图 9-39b)。Nb 原子必须座落在"空位"顶上的蓝宝石终端的 O^{2-} 层上。将实验的 HREM 像与相应的模拟像进行比较,证实了这个假设。这是第一次将连接在金属/陶瓷界面上的两个点阵之间的平移矢量的三个分量测定出来。

在终端 O^{2-} 层顶上 Nb 原子的位置促使形成下一层蓝宝石的 Al 亚点阵是连续的。这意味着第一层的一个 Nb 原子与三个相邻的 O^{2-} 离子之间的距离比中性 Nb 原子之间的应有的距离要短。然而,由于 Nb^{3+} 离子半径的关系,得到了良好的匹配。假定一个完整的 O^{2-} 层终止在蓝宝石的表面,一个 Nb^{3+} 原子层也可说明界面两侧的电荷平衡。

总结起来,Nb 在蓝宝石基面上的外延生长可描述为既是第一层 Nb 原子位置又是其离子性的蓝宝石正离子亚点阵的延续。因为形成第一层具有与 Nb 晶体内的(111)晶面相同的原子排列与对称性只有 1.9%的失配度,所以 Nb 在蓝宝石上生长良好。在这里我们提出的模型主要来自 HREM 像的几何分析,所以,它未将可能的互扩散导致的局部代位考虑在内,即近表面的 Al 代 Nb。对这种不影响结构的化学成分变化,HREM 是相当不敏

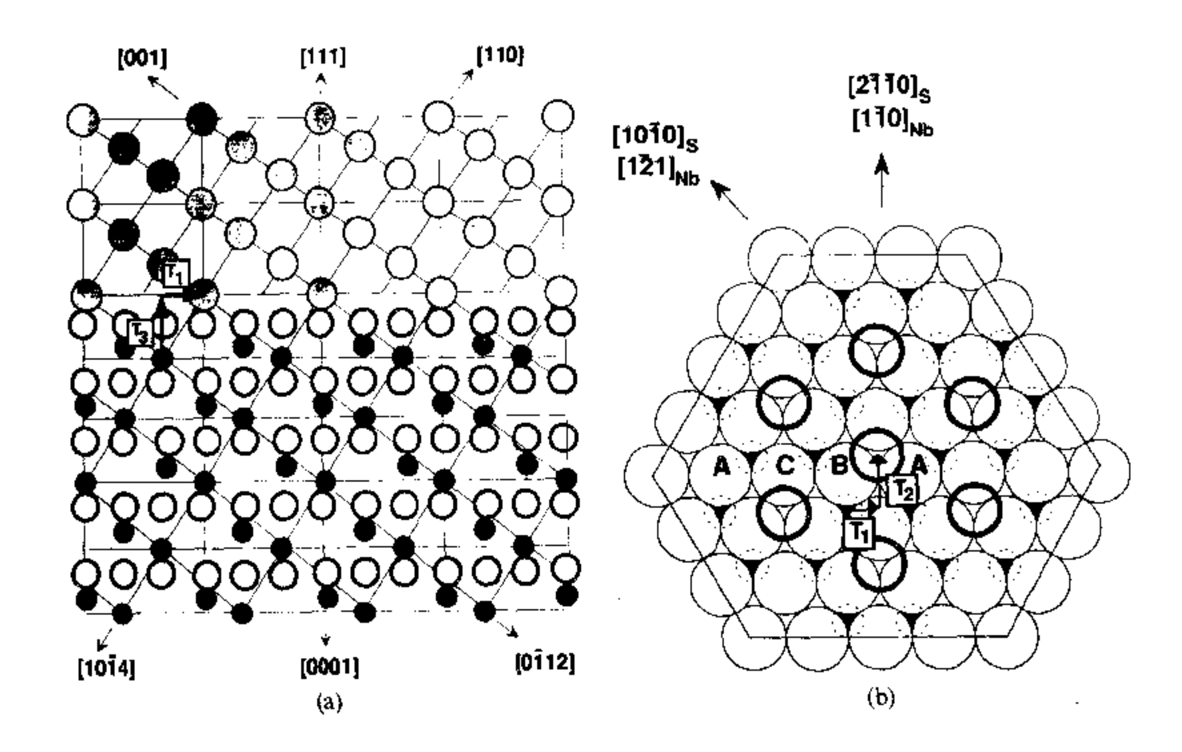


图 9-39 在 Nb/Al_2O_3 界面上原子位置的示意图。(a)平行界面的投影图。O^{2-} 离子浅色大圆、Al^{3+}：黑色圆、Nb 原子：灰色圆。注意$(110)_{Nb}$到$(10\bar{1}4)_S$和$(001)_{Nb}$到$(0\bar{1}12)_S$面的连续过渡。(b)垂直界面投影图：O^{2-}：离子浅色大圆，Al^{3+}：小圆的暗色截面，Nb 原子：粗线中等大小圆。假定 O^{2-} 离子形成最外层。A、B、C 字母标志此层到上一层之间的"空位"。第一 Nb 层的原子位于第一 Al^{3+} 层空位之上

感的方法，所以，必须用高分辨化学分析来研究界面成分的变化。

9.8.4.2 Ag/MgO 界面上的结构与结合键

为了弄明白金属(Ag)与陶瓷(MgO)之间结合的基本物理学，比较实验测定的结构与根据物理原则导出的模型是重要的。在实验结构测定与界面结构的数字模拟这两方面目前仍局限于特殊的似模型情况，所以能同时进行实验研究和理论研究的不同类型的界面是很少的。

在这方面，{100}Ag/MgO 界面是一个有希望的系统。将球摆放在平板上来模仿 Au 与 Cu 在{100}MgO 基底上的实验表明，当 Ag 与 MgO 点阵位于平行取向时{100}Ag/MgO 界面的能量达到它的绝对极小(Fecht 和 Gleiter，1985)。Ag 与 MgO 的点阵失配度 δ，定义为

$$\delta = \frac{2 \cdot |a_{MgO} - a_{Ag}|}{a_{MgO} + a_{Ag}} \tag{9-13}$$

可达 3%。a_{MgO}和 a_{Ag}分别为 MgO 及 Ag 的点阵参量。此失配度已足够小，可对平行外延的 Ag/MgO 界面的公度区进行从头计算模拟，正像 Anderson 研究小组进行的那样(Blöchl 等，1990；Schönberger 等，1992)。在这些计算中，点阵失配被 Ag 点阵的四角畸变所平衡，而 Ag 与 MgO 晶体在平行取向 T 的高度公共对称性为一个易于处理的小型超晶胞提供了条件。

由计算得到的 Ag/MgO 界面的电子结构表明 Ag 与 MgO 之间的结合是弱的并具离子性。此从头开始计算的另一重要结果是 Ag 与 MgO 的平移态在能量上是最有利的。位于 Ag 晶体的终端{100}层上的原子倾向于座落在第一层$\{100\}_{MgO}$上的 O 离子的顶上。相邻晶体终端原子层之间距离的计算值为 0.25nm。此数值相当于约 20%的超额体积分配在界面层中(Schönberger 等,1992)。

从头开始计算的结果应该与 HREM Ag/MgO 界面实验观察相比较。由于 Ag 与 MgO 的{111}及{200}面间距均大于 HREM 的点分辨率,平行取向的 Ag 与 MgO 之间的{100}界面的结构能在 Ag 与 MgO 的共同的〈100〉轴向及〈110〉轴向上成像(Trampert 等,1992)。

除平移态之外,我们的兴趣也集中在 Ag/MgO 界面失配区的结构上,此区未被包括在从头开始计算之内。考虑到静电结合键的无方向性,一个有兴趣的问题是,在弹性较软的 Ag 晶体中,Ag 与 MgO 接触引入的共格应变范围有多大。在平行取向的 Au 与 MgO 之间密切相关的{100}界面上($\delta=3\%$),Hoel 及合作者(1989)未发现这种位错的应变场;在具有较大点阵失配的贵金属/氧化物界面中用 HREM 也未发现位错应变场,如 Cu/Al_2O_3($\delta=10\%$),Pd/Al_2O_3($\delta=12\%$)或 Ag/CdO($\delta=14\%$)(Ernst 等,1991;Muschik 和 Rühle,1991;Necker 和 Mader,1988)。

下面报道{100}Ag/MgO 界面的 HREM 研究。在 MBE 生长室中(Flynn,1988),以每秒一个单原子层的生长速率将 Ag 层沉积在{100}MgO 基底上(Flynn,1990)。详细情况参考 Trampert 及合作者的论文(1992)。

界面的缺陷结构。图 9-40 出示 Ag/MgO 界面全图。此显微照片是在最佳散焦距离

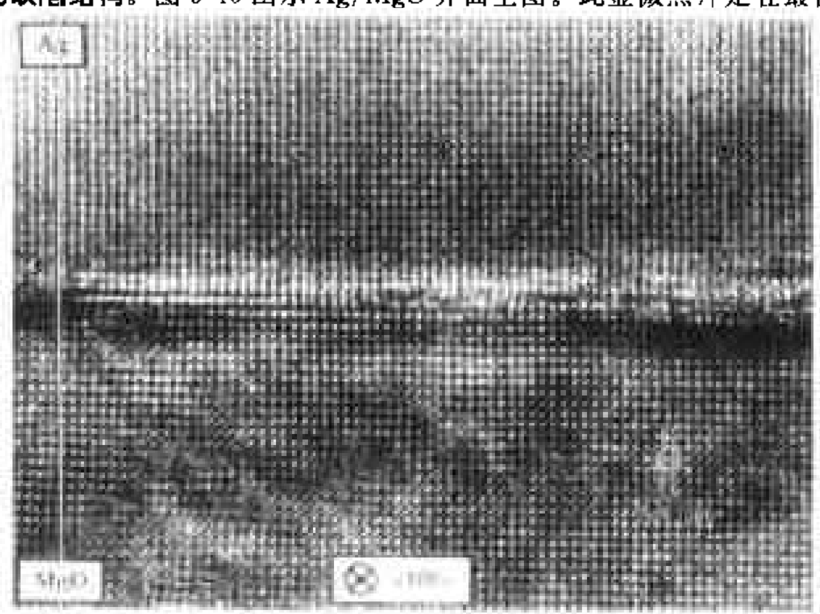


图9-40 {100}Ag/MgO界面的HREM像。入射电子束方向平行〈100〉。标出了良(G)与差(P)点阵匹配区。用工作在 400k $\overline{\text{V}}$及点分辨率为 0.175nm 的仪器摄取此显微照片。物镜孔径包含了四个200及四个220光束。两晶体中的{200}点阵面被分辨出来

Δf_s 条件下拍的(Scherzer 散焦,Spence,1988)。在此聚焦条件下,点阵像显示 Ag 及 MgO 的{200}平面,并出现平行 Ag/MgO 界面的条纹。

沿 Ag/MgO 界面,良点阵匹配区(G)与差点阵匹配区(P)交替出现。在差点阵匹配区内,Ag 的点阵平面按照下述方式弯曲,此弯曲恢复 Ag 及 MgO{200}平面跨越界面的连续性,引入一条失配位错。

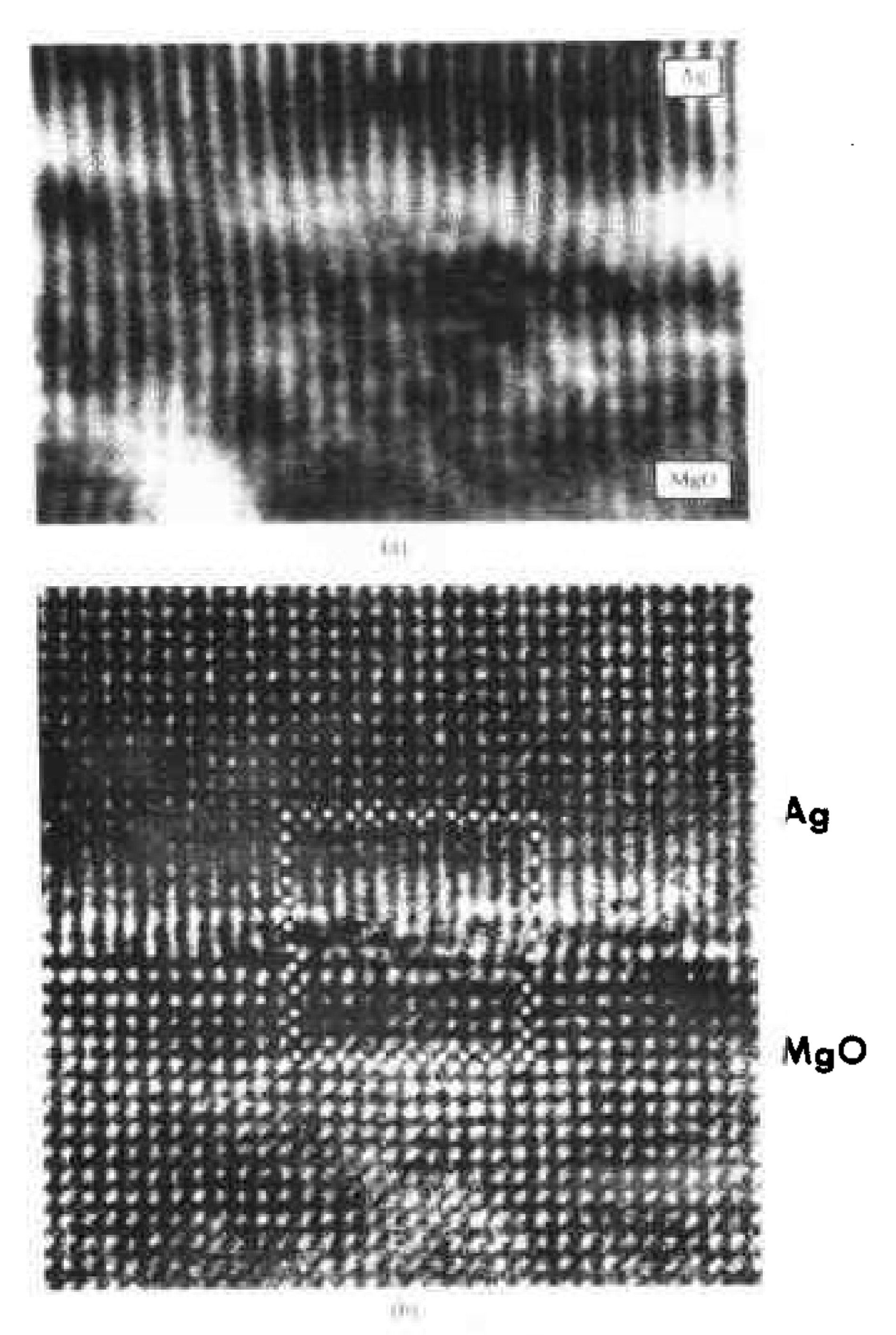


图 9-41　图 9-40 中的差配区(P)的 HREM 图像:(a)数值滤光后(Möbus 等,1992);(b)注明了伯格斯回路

在实验像中，失配位错核心的平均距离达 32±5 个{200}点阵面，它相当于距离 D=(6.53±1.02)nm。为了使点阵平面弯曲成像更清晰些，对试样 A 的实验像进行数值傅氏滤光(Möbus 等，1992)。在滤光后的像中[图 9-41(a)]，可确凿的测定失配位错核心的位置。平行 Ag/MgO 界面，失配位错有一长程应变场；直至距离核心位置 10 个{200}面远处仍可看到点阵平面弯曲。

围绕图 9-41(b)中的失配位错核心的伯格斯回路产生一伯格斯向量分量 $b_{-}=\left(\frac{1}{2}\right)a_{Ag}\langle 100\rangle$，它垂直电子束并平行 Ag/MgO 界面。失配位错间距与几何推算的距离 $D=b_{-}/\delta$ 良好一致。

平移状态。在失配位错之间有公度区域中，这里共格应变是最小的，可以测定 Ag 与 MgO 晶体之间的相对平移的两个分量。图 9-42 中界面两侧的亮点代表原子列。

在未应变区中亮点形成直线，越过界面也不弯曲。这意味着最后 Ag 层中的离子坐落在第一 MgO 层的 Mg 或者是 O 离子的顶上。实际存在者究为何种情况，不能根据现有的 HREM 研究来决定。

由跨越界面成 45°角的{220}条纹的走向敏感地可测定垂直 Ag/MgO 界面的平移分量。条纹在界面区不弯曲(图 9-43)。这是唯一可能的，如果 Ag{200}终端层与第一个 MgO{200}层之间的距离比 MgO{200}面间距大(20±5)%。因此，在误差范围之内实验证实了从头开始计算得出的超额体积。

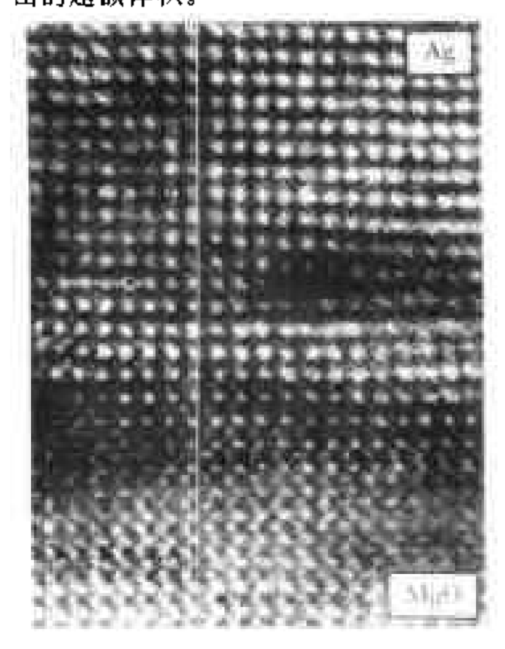


图 9-42　识别界面两侧原子位置的界面有公度区(图 9-40 的 G 区)。矢头标志界面上的终端原子平面

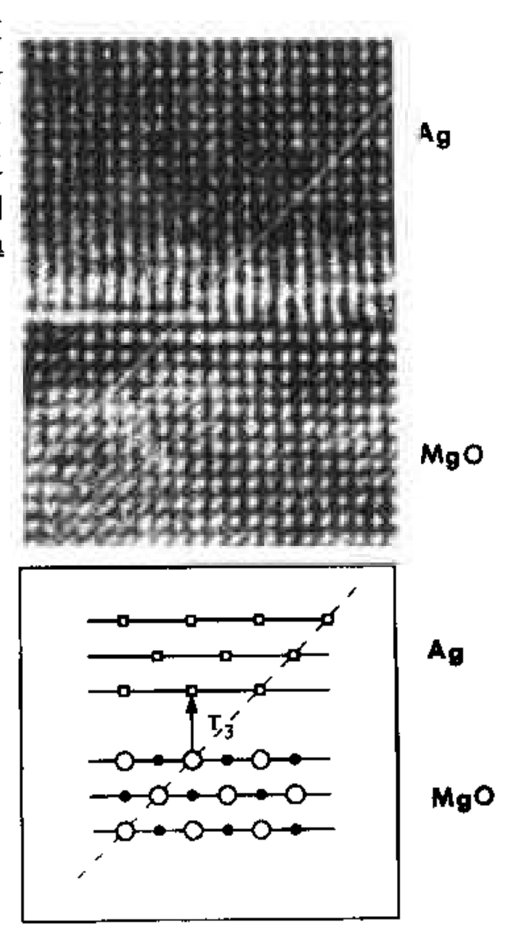


图 9-43　HREM 图像显示图 9-40 的良配区(G)。{220}条纹跨越界面的走向灵敏地依赖于垂直界面的平移分量 T_3

Duffy 等(1992)提出,贵金属与氧化物之间的结合起源于氧化物离子与金属中镜像电荷之间的库伦力。按照 Duffy 等人的模型,在能量上最有利的平移态可能是 Ag 与 MgO 晶体的一个"闭锁"("lock-in")组态,因为界面能随离子和它们的镜象电荷之间距离缩短而减少。然而我们的实验观察表明 Ag 与 MgO 的最有利的平移态相当于"球在球顶上"而不是"闭锁"组态。

• p. 598 •

• p. 599 •

9.9 结　束　语

在认识晶态固体的内界面的结构方面作出的进步是很显著的。约在 6 年前(1986)已有的许多结果只是用计算机模拟完成的,而用定性的 X 射线衍射研究和透射电子显微术得到的有关半导体和金属晶界结构实验性的结果只有少量可供参阅。这个领域已迅速地发生了变化:用先进的实验技术可核查计算机模拟的结果,重点强调的是定量高分辨电子显微术。

从事内界面工作的科学家,现在也设法利用表面科学家使用的技术。并且,正在尝试使用微区探针的可能性,如像穆斯堡尔谱仪、正电子湮没、EXAFS(扩展 X 射线吸收精细结构)或 ELNES(近峰结构能量损失),令人鼓舞的结果正在出现。

• p. 600 •

一个重要的实验问题看来是控制研究用的晶界的纯度。鉴于时常出现的偏聚元素对晶界结构的强烈影响,改善晶界上的杂质的控制是重要的。制备高度受控晶界的工作正在努力进行着(Fischmeister 等,1988)。由同一个内界面的实验研究与计算机模拟的直接联系而产生的结果是非常令人受到鼓舞的。在最近将来有望从这些研究中得到振奋人心的结果。

9.10 致　　谢

感谢"内界面社团"的同事们有益的和有成效的讨论。尤其是对 R. W. Balluffi, F. Ernst, H. F. Fischmeister, P. Gumbsch, W. Mader 和 A. Sutton 等博士致以谢意。E. Pfeilmeier 女士对手稿的许多文本作了颇有成效的加工。

9.11 参考文献

Ackland, G. J., Thetford, R. (1986), *Phil. Mag. A 56*, 15–30.

Ackland, G. J., Tichy, G., Vitek, V., Finnis, M. W. (1987), *Phil. Mag. A 56*, 735–756.

Ackland, G. J., Vitek, V. (1990), *Phys. Rev. B 41*, 10324–10333.

Allan, G. (1970), *Ann. Phys. 5*, 169–202.

Allan, G., Lannoo, M. (1976), *J. Phys. Chem. Solids 37*, 699–709.

Allan, N. L., Kenway, P. R., Mackrodt, W. C., Parker, S. C. (1989), *J. Phys.: Condensed Matter 1*, SB119–SB122.

Arbab, M., Chottiner, G. G., Hofmann, R. W. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 153*, 63–69.

Ashu, P., Matthai, C. C. (1989), *J. Phys.: Cond. Matter 1*, SB17–SB20.

Aucouturier, M. (1984), *Les joints de grains dans les matériaux*. Les Ulis: Les Editions de Physique.

Aucouturier, M. (Ed.) (1989), *Proc. Int. Congr. Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, Coll. de Physique 51-C1*. Les Ulis: Les Editions de Physique.

Bacher, P., Wynblatt, P. (1991), *Mater. Res. Symp. Proc. 205*, 375–380.

Bacher, P., Wynblatt, P., Foiles, S. (1991), *Acta Metall. Mater. 39*, 2681–2691.

Bacmann, J. J., Papon, A. M., Petit, M., Silvestre, G. (1985), *Phil. Mag. A 51*, 697–713.

Balluffi, R. W. (1977), in: *Interface Segregation*: Johnson, W. C., Blakely, J. M. (Eds.). Metals Park, OH: American Society for Metals.

Balluffi, R. W. (Ed.) (1979), *Grain Boundary Structure and Kinetics*. Metals Park, OH: American Society for Metals.

Balluffi, R. W., Bristowe, P. D., Sun, C. P. (1981), *J. Am. Ceram. Soc. 64*, 23–34.

Balluffi, R. W., Majid, I., Bristowe, P. D. (1989), *Symp. Proc. Mater. Res. Soc. 138*, 457–469.

Balluffi, R. W., Sutton, A. P. (1993), *Grain Boundaries in Crystalline Solids*. Oxford: Oxford University Press.

Barbier, J., Hiraga, K., Otero-Diaz, L. C., White, T. J., Williams, T. B., Hyde, B. G. (1985), *Ultramicroscopy 18*, 211–234.

Bilby, B. A., Bullough, R., Smith, E. (1955), *Proc. Roy. Soc. A231*, 263–271.

Binder, K. (1984), *A Simple Introduction to Monte Carlo Simulation and Some Specialised Topics*. Heidelberg: Springer-Verlag.

Binder, K. (1992), *Adv. Mater. 4*, 540–547.

Bingham, D., Tasker, P. W., Cormack, A. N. (1989), *Phil. Mag. A 60*, 1–14.

Bishop, G. H., Chalmers, B. (1968), *Scr. Metall. 2*, 133–140.

Bishop, G. H., Chalmers, B. (1971), *Phil. Mag. 24*, 515–526.

Blöchl, P., Das, G. P., Fischmeister, H. F., Schönberger, U. (1990), in: *Metal/Ceramic Interfaces*: Rühle, M., Evans, A. G., Ashby, M. F., Hirth, J. P. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, pp. 9–14.

Bollmann, W. (1970), *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*. Heidelberg: Springer-Verlag.

Bollmann, W. (1974), *Phys. Status Solidi 21*, 543–550.

Boothroyd, C. B., Crawley, A., Stobbs, W. M. (1986), *Phil. Mag. A54*, 663–677.

Born, M., Huang, K. (1954), *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford: Clarendon Press.

Bourret, A. (1985), *J. de Physique 46*, C4-27–C4-38.

Bourret, A., Bacmann, J. J. (1986), *JIMIS-4*. *Suppl. Jpn. Inst. Met. 27*, 125–134.

Bourret, A., Rouvière, J. L. (1989), in: *Polycrystalline Semiconductors*. Möller, H. J., Strunk, H. P., Werner, J. H. (Eds.). Heidelberg: Springer-Verlag, pp. 8–18.

Bragg, W. L. (1940), *Proc. Phys. Soc. 52*, 55.

Bristowe, P. D., Crocker, A. G. (1978), *Phil. Mag. A 38*, 487–502.

Brokman, A., Balluffi, R. W. (1981), *Acta Metall. 29*, 1703–1719.

Brokman, A., Balluffi, R. W. (1983), *Acta Metall. 31*, 1639

Budai, J., Sass, S. L. (1982), *J. Phys., Coll. C6, Suppl. au No. 12, 43*, C6-103–C6-113.

Budai, J., Bristowe, P. D., Sass, S. L. (1983), *Acta Metall. 31*, 699.

Burgers, J. M. (1940), *Proc. Phys. Soc. 52*, 23.

Busek, P., Cowley, J., Eyring, L. (Eds.) (1988), *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*. Oxford: Oxford University Press.

Busek, P. R. (1985), *Ultramicroscopy 18*, 1–475.

Cahn, J. W., Kalonji, G. (1982), in: *Solid-Solid Phase Transformations*: Warren, D., Aaronson, H. I., Laughlin, D. E., Sekerka, R. F., Wayman, C. M. (Eds.). Warrendale: The Metallurgical Society of AIME, pp. 3–17.

Campbell, G. H., King, W. E., Foiles, S. M., Gumbsch, P., Rühle, M. (1992a), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 238*, 163–169.

Campbell, G. H., Gumbsch, P., King, W. E., Rühle, M. (1992b), *Z. Metallkunde*, 472–477.

Car, R., Parrinello, M. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 2471–2474.

Carlsson, A. E. (1990), *Solid State Phys. 43*, 1–91.

Chadwick, G. A., Smith, D. A. (Eds.) (1976), *Grain Boundary Structure and Properties*. London: Academic Press.

Cheikh, M., Deyehe, M., Hairie, A., Hairie, F., Nouet, G., Paumier, E. (1991), in: *Polycrystalline Semiconductors II*: Werner, J. H., Strunk, H. P. (Eds.). Heidelberg: Springer-Verlag.

Chen, F. R., King, A. H. (1988), *Phil. Mag. A 57*, 431–455.

Cherns, D. (1974), *Phil. Mag. 30*, 549–556.

Christian, J. W. (1974), *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Oxford: Pergamon Press.

Clark, W. A. T., Dahmen, U., Briant, C. L. (Eds.) (1991), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 238*.

Clarke, D. R. (1979), *Ultramicroscopy 4*, 33–44.
Clarke, D. R. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 15–22.
Clarke, D. R. (1990), *J. Phys., Colloq. 51*, C1-935–C1-943.
Cockayne, D. J. H. (1972), *Z. Naturforschung 27a*, 452–460.
Cotter, M., Campbell, S., Egdell, R. G., Mackrodt, W. C. (1988), *Surf. Sci. 197*, 208–224
Crocker, A. G., Doneghan, M., Ingle, K. W. (1980), *Phil. Mag. A 41*, 21–32.
Crocker, A. G., Faridi, B. A. (1980), *Acta Metall. 28*, 549–555.
Cyrot-Lackmann, F. (1967), *Adv. Phys. 16*, 393–400.
Dagens, L., Rasolt, M., Taylor, R. (1975), *Phys. Rev. B 11*, 2726–2734.
Davies, M. J., Kenway, P. R., Lawrence, P. J., Parker, S. C., Mackrodt, W. C., Tasker, P. W. (1989), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 85*, 555.
Daw, M. S., Baskes, M. I. (1984), *Phys. Rev. B 29*, 6443–6453.
De Diego, N., Bacon, D. J. (1991), *Phil. Mag. A 63*, 873–882.
Dhingra, A. K., Fishman, S. G. (1986), *Interfaces in Metal-Matrix Composites*. Warrendale: The Metallurgical Society of AIME.
Ding, K., Anderson, H. C. (1986), *Phys. Rev. B 34*, 6987–6991.
DiVincenzo, D. P., Alerhard, O. L., Schluter, M., Wilkins, J. W. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 1925–1927.
Doyema, M., Somiya, S., Chang, R. P. H. (1989), *Metal–Ceramic Joints, Proc. MRS Intern. Meeting*, Vol. 8.
Dregia, S. A., Bauer, C. L., Wynblatt, P. (1986), *Mater. Res. Symp. Proc. 56*, 189–194.
Dregia, S. A., Wynblatt, P., Bauer, C. L. (1987), *J. Vac. Sci. Technol. A 5*, 1746–1747.
Dregia, S. A., Wynblatt, P., Bauer, C. L. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 141*, 399–404.
Du, R., Flynn, C. P. (1990), *J. Phys.: Cond. Mat. 2*, 1335–1341.
Ducastelle, F. (1970), *J. de Physique 31*, 1055–1062.
Duffy, D. M. (1986), *Solid. State Phys. 19*, 4393–4412.
Duffy, D. M., Tasker, P. W. (1983), *Phil. Mag. A 47*, 817–825.
Duffy, D. M., Tasker, P. W. (1986a), *Phil. Mag. A 53(1)*, 113–122.
Duffy, D. M., Tasker, P. W. (1986b), *Phil. Mag. A 54*, 759–771.
Duffy, D. M., Harding, J. H., Stoneham, A. M. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, S11–S16.
Eisenberger, P., Marra, W. C. (1981), *Phys. Rev. Lett. 46*, 1081–1084.
Ercolessi, F., Tosatti, E., Parrinello, M. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 719–722.
Ernst, F., Pirouz, P., Heuer, A. H. (1991), *Phil. Mag. A 63*, 259–277.
Ernst, F., Finnis, M. W., Hofmann, D., Muschik, T., Schönberger, U., Wolf, U. (1992), *Phys. Rev. Lett. 69*, 620–623.
Fecht, H. J., Gleiter, H. (1985), *Acta Metall. 33*, 557–562.
Finnis, M. W. (1991), *Surf. Sci. 241*, 61–72.
Finnis, M. W. (1992), *Acta. Metall. Mater. 40*, S25–S37.
Finnis, M. W., Paxton, A. T., Pettifor, D. G., Sutton, A. P., Ohta, Y. (1988), *Phil. Mag. A 58*, 143–163.
Finnis, M. W., Sinclair, J. E. (1984), *Phil. Mag. A 50*, 45–55.
Fischmeister, H. F. (1985), *J. de Physique 46*, C4-3–C4-23.
Fischmeister, H. F., Mader, W., Gibbesch, B., Elssner, G. (1988), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 122*, 529–540.
Fitzsimmons, M. R., Sass, S. L. (1988a), *Acta Metall. 36*, 3103–3122.
Fitzsimmons, M. R., Sass, S. L. (1988b), Report No. 6393. Ithaca, NY: MSC-Cornell University.
Fletcher, R., Reeves, C. M. (1964), *Computer J. 7*, 149–154.
Florjancic, M., Mader, W., Rühle, M., Turwitt, M. (1985), *J. de Physique 46*, C4-129–C4-133.
Flynn, C. P. (1988), *J. Phys. F: Met. Phys. 18*, L195.
Flynn, C. P. (1990), in: *Metal/Ceramic Interfaces*: Rühle, M., Evans, A. G., Ashby, M. F., Hirth, J. P. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, pp. 168–177.
Foiles, S. M. (1985), *Phys. Rev. B 32*, 7685–7693.
Foiles, S. M., Baskes, M. I., Daw, M. S. (1986), *Phys. Rev. B 33*, 7983–7991.
Fortes, M. A. (1979), *Acta Cryst. A35*, 255–259.
Forwood, C. T., Clarebrough, L. M. (1991), *Electron-microscopy of Interfaces in Metals and Alloys*. Bristol, UK: Adam Hilger.
Frank, F. C. (1950), *Symposium on the plastic deformation of crystalline solids*. Pittsburgh, PA: Office of Naval Research.
Frank, F. C., van der Merwe, J. (1949), *Proc. Roy. Soc. A 198*, 216.
Froyen, S., Wood, D. M., Zunger, A. (1988), *Phys. Rev. B 37*, 6893–6907.
Fuoss, P. H., Liang, K. S., Eisenberger, P. (1990), in: *Synchrotron Radiation Research: Adv. in Surface and Interface Science*: Bachrach, R. Z. (Ed.). New York: Plenum.
Gao, Y., Dregia, S. G., Shewmon, P. G. (1989a), *Acta Metall. 37*, 1627–1636.
Gao, Y., Shewmon, P. G., Dregia, S. A. (1989b), *Acta Metall. 37*, 3165–3175.
Garg, A., Clark, W. A. T., Hirth, J. P. (1989), *Phil. Mag. A 59*, 479–499.
Gehlen, P., Beeler, J. R., Jaffe, R. I. (Eds.) (1972), *Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects*. New York: Plenum.
Gertsman, V. Y. (1989), *J. de Physique 51*, C1-145–C1-150.
Gibson, J. M., Dawson, L. R. (Eds.) (1985), *Layered Structures, Epitaxy and Interfaces. MRS Symp. Proc. Vol. 37*.
Giess, E. A., Tu, K. N., Uhlmann, D. R. (1985), *Electronic Packaging Materials Science, MRS Symp. Proc. Vol. 40*.
Gleiter, H., Chalmers, B. (1972), "High-Angle Grain Boundaries", *Prog. Mater. Sci. 16*, 1–272.
Gordon, R. G., Kim, Y. S. (1972), *J. Chem. Phys. 56*,

3122–3133.
Goux, C. (1974). *Can. Met. Quart. 13*, 9–31.
Grimmer, H. (1974). *Scr. Metall. 8*, 1221–1224.
Grimmer, H. (1990). *J. de Physique 51*, C1-155–C1-160.
Grimmer, H., Bollmann, W., Warrington, D. H. (1974). *Acta Crystall. A 30*, 197–207.
Gumbsch, P. (1991), "Atomistische Modellierung zweidimensionaler Defekte in Metallen: Risse, Phasengrenzflächen". Ph.D. Thesis, University of Stuttgart.
Gumbsch, P., Daw, M. S., Foiles, S. M., Fischmeister, H. F. (1990), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 187*, 287–292.
Gumbsch, P., Daw, M. S., Foiles, S. M., Fischmeister, H. F. (1991), *Phys. Rev. B 43*, 13833–13839.
Gumbsch, P., Fischmeister, H. F. (1991), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 209*, 59–64.
Gumbsch, P., Maurer, R., Fischmeister, H. F. (1989). *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 122*, 67–68.
Hafner, J. (1987), *From Hamiltonians to Phase Diagrams*. Heidelberg: Springer-Verlag.
Hagège, S., Nouet, G. (Eds.) (1982), "*Structure and Properties of Intergranular Boundaries*", *J. Phys. Colloq. 12*, C-6.
Harding, J. H. (1990), *Rep. Prog. Phys. 53*, 1403–1466.
Harrison, W. A. (1966), *Pseudopotentials in the Theory of Metals*. New York: Benjamin.
Hartley, C. S. (1966), *Phil. Mag. 14*, 1207–1218
Heine, V., Robertson, I. J., Payne, M. C. (1990), *Phil. Trans. Roy. Soc. A 334*, 1–12.
Hetherington, C. J. D., Nelson, E. C., Westmacott, K. H., Gronsky, R., Thomas, G. (1989). *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 139*, 277–282.
Heyes, D. M., Barber, M., Clarke, J. H. R. (1977), *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2 10*, 1485–1489.
Hirsch, P. B., Howie, A., Nicholson, R. B., Pashky, D. W., Whelan, M. J. (1977), *Electron Microscopy of the Crystals*: Krieger, R. E. (Ed.). New York: Huntington.
Hirth, J. P., Lothe, J. (1982), *Theory of Dislocations*, 2nd ed. New York: Wiley.
Hoel, R. H., Penisson, J. M., Habermeier, H. U. (1989), *J. Phys., Colloq. 51*, C1-837–C1-842.
Huang, T. C., Cohen, P. J., Eaglesham, D. J. (Eds.) (1991), *Advances in Surface and Thin Film Diffraction, MRS Symp. Proc. Vol. 72*.
Ibers, J. A., Hamilton, W. C. (Eds.) (1974), *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 4. Birmingham: Kynoch Press.
Igarachi, M., Khantha, M., Vitek, V. (1991), *Phil Mag. B 63*, 603–628.
Ishida, Y. (Ed.) (1986), *Grain Boundary Structure and Related Phenomena, Proc. of JIMIS-4: Supplement to Transactions of the Japan Institute of Metals* Vol. 27.
Ishida, Y. (Ed.) (1987), *Fundamentals of Diffusion Bonding*. Amsterdam: Elsevier.
Iwamoto, N., Suga, T. (Ed.) (1988), *Metal-Ceramic Joints*. Pittsburgh: Materials Society.
Jackson, K. A., Pohanka, R. C., Uhlmann, D. R., Ulrich, D. R. (Eds.) (1986). *Electronic Packaging Materials Science, MRS Symp. Proc. Vol. 208*.
Jacobsen, K. W., Norskov, J. K., Puska, M. J. (1987), *Phys. Rev. B 35*, 7423–7442.
Jain, S. C., Willis, J. R., Bullough, R. (1990), *Adv. Phys. 39*, 127–190.
Johnson, R. A. (1964), *Phys. Rev. A 134*, 1329–1336.
Kasper, E., Parker, E. H. C. (Eds.) (1989), "Silicon Molecular Beam Epitaxy", *Thin Solid Films 183*, 1–367; *184*, 1–466.
Kenway, P. R., Parker, S. C., Mackrodt, W. C. (1989), *Molecular Simulation 4*, 175–185.
Kim, Y. S., Gordon, R. G. (1974), *Phys. Rev. B 9*, 3548–3554.
King, A. H., Shin, K. (1990), *J. Phys., Colloq. 51*, C1-203–C1-208.
Kleebe, H.-J., Rühle, M. (1992). *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 238*, 859–864.
Knowles, K. M. (1982), *Phil. Mag. A 46*, 951–969.
Knowles, K. M., Alexander, K. B., Somekh, R. E., Stobbs, W. M. (1987), *Inst. Phys. Conf. Ser. (EMAG 87) 90*, 245–248.
Kohyama, M., Yamamoto, R., Ebata, Y., Kinoshita, M. (1988a), *J. Phys. C: Solid State Phys. 21*, 3205–3209.
Kohyama, M., Yamamoto, R., Watanabe, Y., Ebata, Y., Kinoshita, M. (1988b), *J. Phys. C: Solid State Phys. 21*, L695–L700.
Krakow, W. (1991a). *Phil. Mag. A 63*, 233–240.
Krakow, W. (1991b). *J. Electron Microsc. Tech. 17*, 212–220.
Kuwabara, M., Spence, J. C. H., Rühle, M. (1989), *J. Mater. Res. 4*, 972–977.
Lee, C. H., Liang, K. S., Shieu, F. S., Sass, S. L., Flynn, C. P. (1991), *MRS Symp. Porc. Vol. 209*, 679–683.
Lemkey, F. D., Fishman, S. G., Evans, A. G., Strife, J. R. (Eds.) (1988). High Temperature/High Performance Composites, MRS Symp. Porc. Vol. 120.
LeSar, R., Najafabadi, R., Srolovitz, D. J. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 624–627.
Levine, D., Steinhardt, P. J. (1986), *Phys. Rev. B 34*, 596–616.
Liang, K. S. (1992). *Acta Metall. Mater. 40*, S143–S148.
Liu, J. S., Balluffi, R. W. (1985), *Scr. Metall. 19*, 123–126.
Lootsma, F. A. (Ed.) (1972), *Numerical Methods for Non-Linear Optimization*. London: Academic Press.
Mackrodt, W. C. (1987), *Material Science Research*, Plenum: New York.
Mader, W. (1989). *Z. Metallkunde 80*, 139–151.
Mader, W., Rühle, M. (1989), *Acta Metall. 37*, 853–866.
Majid, I., Bristowe, P. D., Balluffi, R. W. (1989), *Phys. Rev. B40*, 2779–2792.
Marra, W. C., Eisenberger, P., Cho, A. Y. (1979), *J. Appl. Phys. 50*, 6927–6933.
Matthai, C. C., Ashu, P. (1990), *J. Phys., Colloq. 51*, C1-873–C1-878.

Mayer, J., Mader, W., Phillip, F. O., Flynn, C. P., Rühle, M. (1989), *Inst. Phys. Conf. Ser. (EMAG 89) 98*, 349–355.
Mayer, J., Mader, W., Knauss, D., Ernst, F., Rühle, M. (1990a), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 183*, 55–58.
Mayer, J., Flynn, C. P., Rühle, M. (1990b), *Ultramicroscopy 33*, 51–61.
Mayer, J., Gutekunst, G., Möbus, G., Dura, J., Flynn, C. P., Rühle, M. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, S217–S226.
Mehrabian, R. (Ed.) (1983), *Rapid Solidification Processing, Principles and Technololgies Vol. 3*, Gaithersburg, MD: National Bureau of Standards.
Merkle, K. L. (1987), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 82*, 383–402.
Merkle, K. L. (1989), *Scr. Metall. 23*, 1487–1492.
Merkle, K. L. (1990), *J. Phys., Colloq. 51*, C1-251–C1-256.
Merkle, K. L. (1991), *Ultramicroscopy 37*, 130–152.
Merkle, K. L., Smith, D. J. (1987a), *Ultramicroscopy 22*, 57–70.
Merkle, K. L., Smith, D. J. (1987b), *Phys. Rev. Lett. 59*, 2887–2890.
Merkle, K. L., Bucket, M. I., Gao, Y. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, S249–S258.
Methfessel, M. (1988), *Phys. Rev. B 38*, 1537–1540.
Methfessel, M., Rodriguez, C. O., Andersen, O. K. (1989), *Phys. Rev. B. 40*, 2009–2012.
Methfessel, M., Scheffler, M. (1991), *Physica B 172*, 175–183.
Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. T., Teller, E. (1953), *J. Chem. Phys. 21*, 1087–1092.
Mitchell, T. E., Davies, P. K. (Eds.) (1988), *J. Electron Microsc. Tech. 8*, 247–341.
Möbus, G., Necker, G., Rühle, M. (1992), *Ultramicroscopy*, in press.
Möller, H. J., Strunk, H. P., Werner, J. H. (Eds.) (1989), *Polycrystalline Semiconductors*. Heidelberg: Springer-Verlag.
Murr, L. W. (1975), *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*. London: Addison-Wesley.
Muschik, T., Rühle, M. (1991), *Phil. Mag. A 65*, 363–388.
Najafabadi, R., Wang, H. Y., Srolovitz, D. J. (1991), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 213*, 51–56
Narayan, J., Nandedkar, A. S. (1991), *Phil. Mag. B 63*, 1181–1192.
Necker, G., Mader, W. (1988), *Phil. Mag. Lett. 58*, 205–212.
Needels, M., Rappe, A. M., Bristowe, P. D., Joannopoulos, J. D. (1992), *Phys. Rev. B*, to be published.
Nicholas, M. G. (Ed.) (1990), *Joining of Ceramics*. London: Chapman and Hall.
Norskov, J. K., Lang, N. D. (1980), *Phys. Rev. B 21*, 2131–2136.
O'Keefe, M. A. (1985), "Electron Image Simulation: A Complimentary Processing Technique", *Electron Optical Systems*. Chicago: SEM, Inc., pp. 209–220.
Oh, D. J., Johnson, R. A. (1988), *J. Mater. Res. 3*, 471–478.
Oh, Y., Vitek, V. (1986), *Acta Metall. 34*, 1941–1953.
Othen, P. J., Jenkins, M. L., Smith, G. D. W., Phythian, W. J. (1991), *Phil. Mag. Lett. 64*, 383–391.
Paidar, V. (1985), *Phys. Status Solidi (a)*, 115–120.
Paidar, V. (1987), *Acta Metall. 35*, 2035–2048.
Paidar, V. (1990), *J. de Phys. Colloq. 51*, C1-299–C1-304.
Paidar, V. (1992), *Phil. Mag. A 65*, to be published.
Paxton, A. T., Sutton, A. P. (1989), *Acta Metall. 37*, 1693–1715.
Payne, M. C., Bristowe, P. D., Joannopoulos, J. D. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 1348–1351.
Payne, M. C., Joannopoulos, J. D., Allan, D. C., Teter, M. P., Vanderbilt, D. H. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 2656.
Pettifor, D. G. (1987), *Solid State Phys. 40*, 43–92.
Pettifor, D. G., Aoki, M. (1991), *Phil. Trans. Roy. Soc. A 334*, 439–449.
Philips, D. S., Hansen, S. C. (1983), *Phil. Mag. A 47*, 209–234.
Pirouz, P., Ernst, F. (1990), in: *Metal/Ceramic Interfaces*: Rühle, M., Evans, A. G., Ashby, M. F., Hirth, J. P. (Eds.). New York: Pergamon Press, p. 99.
Pond, R. C. (1974), *Can. Met. Quart. 13*, 33–37.
Pond, R. C. (1977), *Proc. Roy Soc. A 357*, 471–483.
Pond, R. C. (1983), *Phil. Mag. A 47*, L49–55.
Pond, R. C. (1984), *J. Microscopy 135*, 213–240.
Pond, R. C., Bacon, D. J., Serra, A., Sutton, A. P. (1991), *Metall. Trans.*, to be published.
Pond, R. C., Bollmann, W. (1979), *Phil. Trans. Roy Soc. A 292*, 449–462.
Pond, R. C., Smith, D. A., Vitek, V. (1978), *Scr. Metall. 12*, 699–702.
Pond, R. C., Vitek, V. (1977), *Proc. Roy. Soc. A357*, 453–474.
Pond, R. C., Vitek, V., Smith, D. A. (1979), *Acta Metall. 27*, 235–241.
Pond, R. C., Vlachavas, D. S. (1983), *Proc. Roy. Soc. A 385*, 95–143.
Pontikis, V. (1988), *J. de Physique 49*, C5-327–C5-336.
Poutaux, J. L., Thibault-Desseaux, J. (1990), *J. de Physique 51*, C1-323
Pugh, S. F. (1991), *An Introduction to Grain Boundary Fracture in Metals*. London: The Institute of Metals.
Pyper, N. C. (1986), *Phil. Trans. Roy. Soc. A 320*, 107–158.
Raj, R., Sass, S. L. (1987), *Interface Science and Engineering '87, Int. Conf. Lake Placid*, Colloque C5. Les Ulis: Les Editions de Physique 49.
Read, W. T., Shockley, W. (1950), *Phys. Rev. 78*, 275–289.
Remler, D. K., Madden, P. A. (1990), *Mol. Phys. 70*, 921–966.
Rivier, N. (1986), *J. de Physique 47*, C3-299–C3-309.
Rogers, J., Wynblatt, P., Foiles, S., Baskes, M. (1990), *Acta Metall. Mater. 38*, 177–184.
Romig, A. D., Fowler, D. E., Bristowe, P. D. (Eds.) (1990), *Structures/Property Relationships for Met-*

al/Metal Interfaces, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 229.

Rosato, V., Guillope, M., Legrand, B. (1989), *Phil. Mag. A 59*, 321–336.

Rouvière, J.-L., Bourret, A. (1990), *J. de Physique 51*, C1-329–C1-334.

Rühle, M. (1982), *J. de Physique 43*, C6-115–C6-133.

Rühle, M. (1985), *J. de Physique 46*, C4-281–C4-292.

Rühle, M. (1986), *JIMIS-4, Supp. Trans. Jpn. Inst. Met. 27*, 135–143.

Rühle, M. (1991), *Z. Anal. Chem. 341*, 369–377.

Rühle, M., Bischoff, E., David, O. (1984), *Ultramicroscopy 14*, 37–46.

Rühle, M., Balluffi, R. W., Fischmeister, H., Sass, S. L. (Eds.) (1985), *Int. Conf. on the Structure and Properties of Internal Interfaces, J. de Physique 46, Coll. C4.*

Rühle, M., Evans, A. G., Ashby, M. F., Hirth, J. P. (Eds.) (1990), *Proc. Int. Workshop on Metal–Ceramic Interfaces*. Oxford: Pergamon Press.

Rühle, M., Evans, A. G., Heuer, A. H., Ashby, M. F. (1992), *Acta Metall. Mater. 40, Supplement*, S1–S368.

Rühle, M., Sass, L. S. (1984), *Phil. Mag. A 49*, 759–782.

Sass, S. L. (1980), *J. Appl. Crystall. 13*, 109.

Sass, S. L., Bristowe, P. D. (1980), in: *Grain Boundary Structure and Kinetics*: Balluffi, R. W. (Ed.). Metals Park, OH: American Metals Society, pp. 71–113.

Schmid, H., Rühle, M. (1984), *J. Mater. Sci. 19*, 615–628.

Schönberger, U., Andersen, O. K., Methfessel, M. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, S1–S10.

Schwartz, L. H., Cohen, I. B. (1977), *Diffraction from Materials*. New York: Academic Press.

Schwartz, D., Vitek, V., Sutton, A. P. (1985), *Phil. Mag. A 51*, 499–520.

Segall, R. L. (1961), *Acta Metall. 9*, 975–976.

Serra, A., Bacon, D. J. (1986), *Phil. Mag. A 54*, 793–804.

Serra, A., Bacon, D. J. (1991), *Phil. Mag. A 63*, 1001–1012.

Serra, A., Bacon, D. J., Pond, R. C. (1988), *Acta Metall. 36*, 3183–3203.

Serra, A., Pond, R. C., Bacon, D. J. (1991), *Acta Metall.*, in press.

Shamsuzzoha, M., Smith, D. J., Deymier, P. A. (1991), *Phil. Mag. A 64*, 719–733.

Shimida, J. (Ed.) (1990), *Metal Ceramics Joining*, ISIJ Int., Vol. 30, pp. 1011–1150.

Smith, D. A., Pond, R. C. (1976), *International Metals Reviews 205*, 61–74.

Smith, D. A., Vitek, V., Pond, R. C. (1977), *Acta Metall. 25*, 475–483.

Spence, J. C. H. (1988), *Experimental High-Resolution Electron Microscopy*, 2nd ed. Oxford: Oxford University Press.

Srolovitz, D. J. (1992), private communication.

Stadelmann, P. A. (1987), *Ultramicroscopy 21*, 131–146.

Stich, I. (1991), private communication.

Stillinger, F. H., Weber, T. A. (1985), *Phys. Rev. B 31*, 5262–5271.

Stott, M. J., Zaremba, E. (1980), *Phys. Rev. B 22*, 1564.

Suresh, S., Needleman, A. (Eds.) (1988), *Proc. Symp. Interfacial Phenomena in Composites, Newport. Mat. Sci. Eng. A 107*, 1–280.

Sutton, A. P. (1982), *Phil. Mag. A 46*, 171–176.

Sutton, A. P. (1984), *International Metals Reviews 29*, 377–402.

Sutton, A. P. (1985), *J. de Physique 46*, C4-347–C4-349.

Sutton, A. P. (1988), *Acta Metall. 36*, 1291–1299.

Sutton, A. P. (1989a), *Phil. Mag. Lett. 59*, 53–59.

Sutton, A. P. (1989b), *Phil. Mag. A 60*, 147–159.

Sutton, A. P. (1989c), *Proc. 6th Int. Symp. on Structure and Properties of Dislocations in Semiconductors, Institute of Physics*. Bristol: Adam Hilger.

Sutton, A. P. (1991a), *Phil. Mag. A 63*, 793–818.

Sutton, A. P. (1991b), in: *Polycrystalline Semiconductors* Vol. 2: Werner, J. H., Strunk, H. P. (Ed.) Heidelberg: Springer-Verlag, pp. 116–127.

Sutton, A. P., Balluffi, R. W. (1987), *Acta Metall. 35*, 2177–2201.

Sutton, A. P., Balluffi, R. W. (1990), *Phil. Mag. Lett. 61*, 91–94.

Sutton, A. P., Vitek, V. (1983a), *Phil. Trans. Roy. Soc. A 309*, 1–36.

Sutton, A. P., Vitek, V. (1983b), *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A 309*, 37–54.

Sutton, A. P., Vitek, V. (1983c), *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A 309*, 55–68.

Tasker, P. W. (1978), *Harwell Report R9130*, available from the author, AEA Technology Ltd., Harwell Laboratory, Oxon OX11 ORA, UK.

Tasker, P. W., Duffy, D. M. (1983), *Phil. Mag. A 47*, L45–L48.

Tasker, P. W., Stoneham, A. M. (1987), *J. Chim. Phys. 84*, 147–154.

Taylor, G. I. (1934), *Proc. Roy. Soc. A 145*, 362.

Taylor, M. S., Majid, I., Bristowe, D., Balluffi, R. W. (1988), *DOE Report DOE/ER/45310-10*.

Tersoff, J. (1988a), *Phys. Rev. B 38*, 9902–9905.

Tersoff, J. (1988b), *Phys. Rev. Lett. 61*, 2879–2882.

Tersoff, J. (1989), *Phys. Rev. B 39*, 5566–5568.

Tidswell, I. M., Ocko, B. M., Pershan, P. S., Wassermann, S. R., Whitesides, S. M., Axe, J. D. (1990), *Phys. Rev. B 41*, 1111–1126.

Trampert, A., Ernst, F., Flynn, C. P., Fischmeister, H. F., Rühle, M. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, S227–S236.

Turnbull, D., Hoffmann, R. E. (1954), *Acta Metall. 2*, 419–426.

Van der Merwe, J. H., Ball, C. A. B. (1975), in: *Epitaxial Growth, Part B*: Mathews, J. W. (Ed.), New York: Academic Press, pp. 494–528.

Vaudin, M. D., Cunningham, B., Ast, D. G. (1983), *Scr. Metall. 17*, 191.

Vitek, V., (1988), *J. de Physique 49*, C5-115–C5-129.

Vitek, V., Smith, D. A., Pond, R. C. (1980), *Phil. Mag. 41 A*, 649–663.

Vitek, V., Srolovitz, D. J. (Ed.) (1989), *Atomistic Simulation of Materials, Beyond Pair Potentials*. New

York: Plenum.
Vitek, V., Sutton, A. P., Smith, D. A., Pond, R. C. (1980), *Grain Boundary Structure and Properties*. Metals Park, OH: American Society for Metals, p. 115.
Vitek, V., Sutton, A. P., Wang, G.-J., Schwartz, D. (1983), *Scr. Metall. 17*, 183–189.
Voter, A. F., Chen, S. P. (1986), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 82*, 175–180.
Walker, A. B., Taylor, R. (1990a), *J. Phys.: Cond. Matter 2*, 9481–9499.
Walker, A. B., Taylor, R. (1990b), *J. Phys.: Cond. Matter 2*, 9501–9510.
Wang, N., Haasen, P. (1991), *Phys. Stat. Sol. (a) 128*, 37–43.
Wang, N., Haasen, P. (1992), *Phys. Stat. Sol. (b) 170*, 403–411.
Warren, B. E. (1969), *X-Ray Diffraction*. Reading, MA: Addison-Wesley.
Warrington, D. H. (1975), *J. Phys., Colloq 36*, C4-87–C4-95.
Weins, M. J., Gleiter, H., Chalmers, B. (1971), *J. Appl. Phys. 42*, 2639–2645.
Werner, J. H., Strunk, H. P. (eds.) (1991), *Polycrystalline Semiconductors*, Heidelberg: Springer-Verlag.
Wolf, D. (1984), *J. Amer. Ceram. Soc. 67*, 1–9.
Wolf, D. (1985), *J. Phys., Colloq. 46*, C4-45–C4-63.
Wolf, D. (1987), in: *Ceramic Microstructures '86, Role of Interfaces*. Pask, J. A., Evans, A. G. (Eds.). New York: Plenum, pp. 177–185.
Wolf, D. (1989), *Phil. Mag. B 59*, 667–680.
Wolf, D. (1990a), *Acta Metall. Mater. 38*, 791–798.
Wolf, D. (1990b), *Acta Metall. Mater. 38*, 781–790.
Wolf, D. (1990c), *Phil. Mag. A 62*, 447–464.
Wolf, D. (1991a), *J. Appl. Phys. 69*, 185–196.
Wolf, D. (1991b), *Phil. Mag. A 63*, 337–361.
Wolf, D., Phillpot, S. (1989), *Mat. Sci. Eng. A 107*, 3–17.
Wolf, U., Ernst, F., Muschik, T., Finnis, M. W., Fischmeister, H. F. (1992), *Phil. Mag. A*, to be published.
Yoo, M. H., Clark, W. A. T., Briant, C. L. S. (Eds.), (1988), *Interfacial Structure, Properties and Design*. *MRS Symp. Proc. Vol. 122*.

一般阅读资料

Aucouturier, M. (1984), *Les joints de grains dans les matériaux*. Les Ulis: Les Editions de Physique.
Aucouturier, M. (Ed.) (1989), *Proc. Int. Congr. Intergranular and Interphase Boundaries in Materials*, *J. de Phys. 51, Colloq. C1*. Les Ulis: Les Editions de Physique.
Balluffi, R. W. (Ed.) (1979), *Grain Boundary Structure and Kinetics*. Metals Park, OH: American Society for Metals.
Balluffi, R. W., Sutton, A. P. (1993), *Grain Boundaries in Crystalline Solids*. Oxford: Oxford University Press.
Chadwick, G. A., Smith, D. A. (Eds.) (1976), *Grain Boundary Structure and Properties*. London: Academic Press.
Forwood, C. T. Clarebrough, L. M. (1991), *Electron-microscopy of Interfaces in Metals and Alloys*. Bristol, UK: Adam Hilger.
Hafner, J. (1987), *From Hamiltonians to Phase Diagrams*. Heidelberg: Springer-Verlag.
Murr, L. W. (1975), *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*. London: Addison-Wesley.
Raj, R., Sass, S. L. (1987), *Interface Science and Engineering '87, Int. Conf. Lake Placid, Colloq. C5*. Les Ulis: Les Editions de Physique, p. 49.
Rühle, M., Balluffi, R. W., Fischmeister, H., Sass, S. L. (Eds.) (1985), *Int. Conf. on the Structure and Properties of Internal Interfaces*, *J. de Phys. 46, Colloq. C4*. Les Ulis: Les Editions de Physique.
Rühle, M., Evans, A. G., Heuer, A. H., Ashby, M. F. (1992), *Acta Metall. Mater. 40, Supplement*, S1–S368.

索　　引

（朱逢吾译　柯俊校）